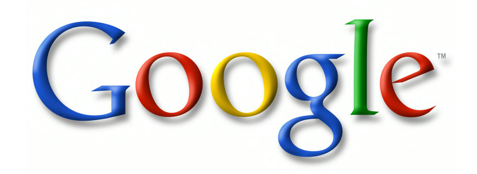
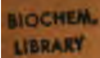





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band XCV.

(Mit drei Figurentafeln.)

Leipzig und Heidelberg.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

1855.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band XIX.

(Mit drei Figurentafeln.)

Leipzig und Heidelberg.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

1855.

Inhaltsanzeige des XCV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

// ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCV. Bandes erstes Heft.

Ueber den Absorptionscoëfficienten der schwefligen Säure, des Chlors und des Schwefelwasserstoffs;

von Dr. *Franz Schoenfeld*.

(Hierzu Fig. 1 auf Tafel I.)

Nachdem es durch Professor Bunsen's Versuche *) erwiesen ist, dafs der schon im Anfange dieses Jahrhunderts von Dalton und Henry aufgestellten Hypothese über die Absorption der Gase in Flüssigkeiten ein wirkliches Gesetz zu Grunde liegt, mufs es von besonderem Interesse erscheinen, die Grenzen zu verfolgen, bis zu welchen dieses Gesetz noch nicht durch störende Einflüsse getrübt wird. Die unerwartete Thatsache, dafs selbst noch ein so lösliches Gas wie Kohlensäure dem erwähnten Gesetze folgt, liefs ein ähnliches Verhalten bei Gasen von noch gröfserer Löslichkeit erwarten. Ich habe daher auf Hrn. Prof. Bunsen's Veranlassung in dessen Laboratorium die Absorptionscoëfficienten des Chlors, des Schwefelwasserstoffs, so wie der schwefligen Säure für Wasser bestimmt und das absorptiometrische Verhalten der letzteren geprüft. Aus dieser Prüfung läfst sich, wie ich glaube, mit Sicherheit schliefsen, dafs sogar dieses Gas, obwohl es bei

*) Ueber das Gesetz der Gasabsorption; diese Annalen XCIII, 1.

3°,4 mit Wasser ein krystallisirbares Hydrat bildet, und davon unter Umständen mehr als das Achtzigfache von einem Volumen Wasser absorbirt wird, doch noch eine seinem Drucke proportionale Absorption erleidet.

Da das Absorptiometer bei Gasen von der grofsen Löslichkeit der schwefligen Säure nicht die Genauigkeit gewähren kann, welche sich durch Gewichtsanalysen erreichen läfst, und da bekanntlich weder Chlor noch Schwefelwasserstoff über Quecksilber behandelt werden können, so habe ich es vorgezogen, die Absorptionscoëfficienten dieser Gase auf chemischem Wege zu ermitteln.

1. *Schweflige Säure in Wasser.*

Das sorgfältig gewaschene, durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Schwefelsäure erhaltene Gas wurde in eine mit ausgekochtem und bei Luftabschlufs erkaltetem, also völlig luftfreiem Wasser gefüllte Digerirflasche geleitet, der in einem geeigneten Wasserbade die nöthige constante Temperatur ertheilt werden konnte. Der Kork dieser Flasche war vierfach durchbohrt, um aufser dem Rohr, durch welches das nicht Absorbirte entwich, noch ein Thermometer und ein heberförmig gebogenes, bis auf den Boden reichendes Rohr zu fassen. Dafs das Gas nicht eher in die Digerirflasche geleitet wurde, als das vorgelegte Wasser damit gesättigt und alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, braucht kaum bemerkt zu werden. Auf das Rohr, durch welches das nicht absorbirte Gas entwich, wurde ein Stück Caoutchoucrohr gesteckt. Prefste man dieses, wenn die Flüssigkeit gesättigt war, mit den Fingern zusammen, so konnte das Gas nicht entweichen, übte also einen Druck auf die Flüssigkeit aus und bewirkte das Ausfliefsen derselben durch die heberförmig gebogene Röhre. Auf diese Weise gelang es immer leicht, die zu einem Versuche nöthige Menge der gesättigten

Flüssigkeit zu erhalten, ohne dafs ein Luftzutritt zu befürchten war.

Um die Menge schwefliger Säure zu ermitteln, die in einem bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Flüssigkeitsvolumen enthalten war, wurde ein mit einem Glasstöpsel verschliefsbares Fläschchen, von bekanntem Rauminhalt, mit der Flüssigkeit gefüllt, dieselbe alsdann in einem graduirten Cylinder mit Wasser bis zu dem für die volumetrische Analyse nöthigen Volumen verdünnt, und die in einem aliquoten Theil dieser so verdünnten Flüssigkeit enthaltene schweflige Säure volumetrisch mittelst einer Auflösung von Jod in Jodkalium bestimmt.

Der Gehalt der zum Titriren angewandten Jodflüssigkeit an freiem Jod in einem Burettengrade wurde durch reines zweifach-chromsaures Kali ermittelt, wobei die Luft im Titrirkölbchen durch Kohlensäure mittelst einer kleinen Menge in die Säure geworfener Soda vor der Destillation zuvor verdrängt wurde. Bezeichnet man mit a die zu suchende Menge freien Jods in einem Burettengrade, mit A die angewandte Menge reinen zweifach-chromsauren Kali's, mit n die Anzahl der angewandten Mafse schwefliger Säure, mit t' die bis zum Eintritt der Bläuung hinzugesetzten Burettengrade und mit t die zur Zerstörung von Ein Mafs schwefliger Säure erforderlichen Burettengrade, so ist bekanntlich *) :

$$a = \frac{3\,J\,A}{(\dot{K} + 2\,\dddot{Cr})\,(nt - t')}.$$

Die Versuche ergaben :

1) A = 0,2090; n = 4; t = 51; t' = 6,5.

2) A = 0,2047; n = 4; t = 55,7; t' = 29,2.

3) A = 0,1982; n = 4; t = 53; t' = 24,6.

---

*) Bunsen, über eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, diese Annalen LXXXVI, 265.

Diefs entspricht :

$$1)\ a = 0{,}0027153$$
$$2)\ a = 0{,}0027131$$
$$3)\ a = 0{,}0027138$$
$$\text{Mittel}\ a = 0{,}0027141.$$

Bezeichnet man mit B das Gesammtvolumen der im graduirten Cylinder verdünnten schwefligen Säure, mit b die zu einem Versuch hiervon genommenen Volumtheile, mit τ die Burettengrade, die zur Zerstörung der in b enthaltenen schwefligen Säure erforderlich waren, so gebraucht man zur Zerstörung des Gesammtvolumens B :

$$T = \frac{B}{b}\,\tau$$

Burettengrade. Bezeichnet ferner P den Barometerstand, bei welchem das Wasser mit schwefliger Säure gesättigt war, G das Gewicht von 1000 Cubikcentimeter schwefliger Säure bei 0° und 760^{mm} Druck, und endlich h den in Cubikcentimeter ausgedrückten Rauminhalt des Fläschchens, in dem die gesättigte Flüssigkeit abgemessen wurde, so ist das Volumen schwefliger Säure, welches bei der Beobachtungstemperatur in 1 Volumen der Flüssigkeit, wenn sie bei 760^{mm} Druck gesättigt wäre, enthalten ist :

$$1)\qquad \alpha = a\,T\,\frac{SO_2\,.\,1000\,.\,760}{J\,.\,G\,.\,P\,.\,h}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Versuche ergaben :

Nr.	°C.	Vol. SO_2 in 1 Vol. bei 760^{mm} Druck gesättigter Flüssigkeit	Volumina nach der Formel 2) und 3)	Differenz
1	bei 2,0	65,905	65,169	— 0,736
2	„ 7,0	54,836	56,369	+ 1,533
3	„ 10,8	50,412	50,093	— 0,319
4	„ 14,0	45,991	45,079	— 0,912
5	„ 20,0	34,918	36,356	+ 1,438
6	„ 28,0	28,019	27,754	— 0,265
7	„ 32,0	24,494	23,942	— 0,552
8	„ 37,0	18,482	19,502	+ 1,020
9	„ 41,0	16,556	16,212	— 0,344

Durch Combination der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich für die Temperaturen von 0° bis 19° die Interpolationsformel :

$$2)\qquad C = 68{,}861 - 1{,}87025\,t + 0{,}01225\,t^2;$$

durch Combination von 5, 6, 7; 6, 7, 8 und 7, 8, 9 für die Temperaturen von 20° bis 40° die Formel :

$$3)\qquad C = 60{,}952 - 1{,}38898\,t + 0{,}00726\,t^2,$$

nach welchen die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Vol. SO_2 in 1 Vol. gesättigter Flüssigkeit	Differenz	°C.	Vol. SO_2 in 1 Vol. gesättigter Flüssigkeit	Differenz
0	68,861	1,858			1,230
1	67,003	1,834	21	34,986	1,076
2	65,169	1,809	22	33,910	1,063
3	63,360	1,784	23	32,847	1,047
4	61,576	1,760	24	31,800	1,034
5	59,816	1,736	25	30,766	1,018
6	58,080	1,711	26	29,748	1,064
7	56,369	1,686	27	28,744	0,990
8	54,683	1,662	28	27,754	0,974
9	53,021	1,638	29	26,788	0,961
10	51,383	1,613	30	25,819	0,946
11	49,770	1,588	31	24,873	0,931
12	48,182	1,564	32	23,942	0,917
13	46,618	1,539	33	23,025	0,903
14	45,079	1,515	34	22,122	0,888
15	43,564	1,491	35	21,234	0,873
16	42,073	1,465	36	20,361	0,859
17	40,608	1,443	37	19,502	0,844
18	39,165	1,416	38	18,658	0,831
19	37,749	1,533	39	17,827	0,814
20	36,206		40	17,013	

Da sich das Volumen des Wassers bei der Absorption der schwefligen Säure bedeutend vergröfsert, so giebt diese Tabelle nicht den eigentlichen Absorptionscoëfficienten, sondern die Gasmengen, die in 1 Vol. der bei 760^{mm} Druck gesättigten Flüssigkeit enthalten sind.

Um den wahren Coëfficienten zu bestimmen war es daher nöthig, diese Volumvergröfserung zu kennen. Zu dem Ende

wurde in einem graduirten und calibrirten Cylinder ein gemessenes Wasservolumen bei verschiedenen Temperaturen mit schwefliger Säure gesättigt, und die jedesmalige Vergröfserung desselben abgelesen. Hieraus folgt, wenn man die Volumvergröfserung bei einer Beobachtungstemperatur der absorbirten Gasmenge, oder was dasselbe ist, dem Drucke proportional setzt, der wahre Coëfficient :

$$4) \qquad \gamma = \frac{\alpha\ h'\ 760}{h\ P},$$

worin h das ursprüngliche Wasservolumen, h' das durch die Absorption vergröfserte Volumen, und α die nach der Formel 2) oder 3) berechnete Gröfse bedeutet.

Die so berechneten Versuche gaben :

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 5) und 6)	Differenz
1	bei 4,0	68,635	69,889	+ 1,254
2	„ 10,0	55,791	56,647	+ 0,856
3	„ 15,6	46,304	46,251	— 0,053
4	„ 21,0	37,015	37,970	+ 0,955
5	„ 26,0	32,130	31,584	— 0,546
6	„ 32,0	24,445	25,178	+ 0,733
7	„ 36,0	20,921	21,668	+ 0,747

Combinirt man die Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5, so erhält man für die Temperaturen von 0° bis 20° die Interpolationsformel :

$$5) \qquad C = 79,789 - 2,6077\ t + 0,029349\ t^2;$$

combinirt man 3, 4, 5; 4, 5, 6 und und 5, 6, 7, so ergiebt sich für die Temperaturen von 21° bis 40° die nachstehende Formel :

$$6) \qquad C = 75,182 - 2,1716\ t + 0,01903\ t^2,$$

und mittelst derselben folgende Coëfficienten :

°C.	Coëfficient	Differenz	°C.	Coëfficient	Differenz
0	79,789				
1	77,210	2,579	21	37,970	1,404
2	74,691	2,519	22	36,617	1,353
3	72,230	2,461	23	35,302	1,315
4	69,828	2,402	24	34,026	1,276
5	67,485	2,343	25	32,786	1,240
6	65,200	2,285	26	31,584	1,202
7	62,973	2,227	27	30,422	1,162
8	60,805	2,168	28	29,314	1,108
9	58,697	2,108	29	28,210	1,104
10	56,647	2,050	30	27,161	1,049
11	54,655	1,992	31	26,151	1,010
12	52,723	1,932	32	25,178	0,973
13	50,849	1,874	33	24,244	0,934
14	49,033	1,816	34	23,347	0,897
15	47,276	1,757	35	22,489	0,858
16	45,578	1,698	36	21,668	0,821
17	43,939	1,639	37	20,886	0,782
18	42,360	1,579	38	20,141	0,745
19	40,838	1,522	39	19,435	0,706
20	39,374	1,464	40	18,766	0,669

Kennt man die Mengen schwefliger Säure, welche 1 Volumen Wasser bei einer bestimmten Temperatur aufnimmt, und zugleich die Mengen, welche 1 Volumen der gesättigten Lösung enthält, so kann man daraus leicht das specifische Gewicht der für diese Temperatur gesättigten Lösung berechnen; dasselbe ist:

$$7) \quad s = \frac{\alpha}{\gamma} + \frac{\alpha\,G}{1000},$$

wo γ den Absorptionscoëfficienten, α die Volumina schwefliger Säure, die ein Volumen der gesättigten Flüssigkeit enthält, und G das Gewicht von 1000 Cubikcentimeter schwefliger Säure bei 0° und 760^{mm} Druck bezeichnet.

Man findet auf diese Weise das specifische Gewicht der gesättigten Lösung:

bei 0° = 1,06091
„ 10 = 1,05472
„ 20 = 1,02386
„ 40 = 0,95548.

2. *Chlor in Wasser.*

Zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten des Chlors diente gleichfalls die oben beschriebene Absorptionsflasche. Das Gas wurde aus Salzsäure und zweifach-chromsaurem Kali bereitet und durch ausgekochtes Wasser gewaschen. Die Entwickelung geht bei höchst gelindem Erhitzen sehr regelmäfsig vor sich, so dafs das zweifach-chromsaure Kali bei Versuchen, wo ein gleichförmiger Chlorstrom von langer Dauer erfordert wird, unersetzbar ist.

Da, wie bekannt, sich bei Temperaturen unter 10° Chlorhydrat bildet, so konnte die Versuchsreihe erst bei 11° begonnen werden. Das in einem bekannten Mafs gesättigten Chlorwassers enthaltene Chlor wurde ebenfalls volumetrisch ermittelt, indem man Jodkaliumlösung damit zersetzte und die dem in der Flüssigkeit enthaltenen Chlor äquivalente Menge ausgeschiedenen Jods bestimmte.

Diese von Bunsen angegebene Methode, wie es Mohr vorgeschlagen hat, dadurch zu vereinfachen, dafs man ohne Zusatz von Jodkalium sogleich durch schweflige Säure das Chlor zerstört, ist vollkommen unzulässig, da, wie die nachstehenden und viele andere von mir angestellte Versuche zeigen, auf diese Weise kein auch nur annähernd genaues Resultat zu erreichen ist. Fünf Titrirungen einer bei 22° C. gesättigten Chlorflüssigkeit gaben z. B. für $nt - t'$:

100,5 ; 93,8 ; 120 ; 111,5 und 123.

Ich habe mich daher streng an Bunsen's Vorschriften gehalten, die, wie es die nachstehenden Versuche darthun, zu Ergebnissen von aufserordentlicher Genauigkeit führen :

Temperatur = 18°,8 :

1) $n = 2;\ t = 73{,}7;\ t' = 42;\quad nt - t' = 105{,}4$

2) $n = 2;\ t = 73{,}0;\ t' = 40{,}5;\ nt - t' = 105{,}5$

3) $n = 2;\ t = 73{,}2;\ t' = 41{,}1;\ nt - t' = 105{,}3$

im Mittel $nt - t' = 105{,}4$.

Temperatur = $41^{0},5$:

1) $n = 1$; $t = 67,5$; $t' = 5,0$; $nt - t' = 62,5$

2) $n = 1$; $t = 66,7$; $t' = 4,3$; $nt - t' = 62,4$

3) $n = 1$; $t = 66,0$; $t' = 3,8$; $nt - t' = 62,2$

im Mittel $nt - t' = 62,4$.

Bezeichnet man, wie oben, mit G das Gewicht von 1000 Cubikcentimeter Chlor bei 0^{0} und 760^{mm} Druck und mit h den in Cubikcentimetern ausgedrückten Rauminhalt des Fläschchens, worin man das mit Chlor gesättigte Wasservolumen abmafs, so ist der Coëfficient :

8) $$\alpha = (nt - t')\, a\, \frac{Cl\,.\,1000\,.\,760}{J\,.\,G\,.\,P\,.\,h}.$$

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 9)	Differenz
1	bei 11,0	2,5674	2,5413	— 0,0261
2	„ 18,8	2,2075	2,2067	— 0,0008
3	„ 23,7	1,9572	2,0035	+ 0,0463
4	„ 30,4	1,7308	1,7340	+ 0,0032
5	„ 37,2	1,5027	1,4393	— 0,0634
6	„ 41,5	1,3073	1,3097	+ 0,0024

Durch Combination der Versuche 1, 2, 3, 4; 2, 3, 4, 5 und 3, 4, 5, 6 erhält man die Interpolationsformel :

9) $$C = 3,0361 - 0,046196\, t + 0,0001107\, t^{2},$$

und daraus die Coëfficienten :

°C.	Coëfficient	Differenz	°C.	Coëfficient	Differenz
10	2,5852	0,0439			0,0405
11	2,5413	0,0436	26	1,9099	0,0404
12	2,4977	0,0434	27	1,8695	0,0400
13	2,4543	0,0432	28	1,8295	0,0400
14	2,4111	0,0430	29	1,7895	0,0396
15	2,3681	0,0428	30	1,7499	0,0395
16	2,3253	0,0425	31	1,7104	0,0392
17	2,2828	0,0423	32	1,6712	0,0390
18	2,2405	0,0421	33	1,6322	0,0388
19	2,1984	0,0419	34	1,5934	0,0384
20	2,1565	0,0417	35	1,5550	0,0384
21	2,1148	0,0414	36	1,5166	0,0381
22	2,0734	0,0412	37	1,4785	0,0379
23	2,0322	0,0410	38	1,4406	0,0377
24	1,9912	0,0408	39	1,4029	0,0374
25	1,9504		40	1,3655	

3. *Schwefelwasserstoff in Wasser.*

Zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten des Schwefelwasserstoffs wurde derselbe Apparat wie bei den eben betrachteten Gasen benutzt. Das aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gas durchströmte vor seinem Eintritt in das Absorptionsgefäfs eine kleine, mit ausgekochtem Wasser gefüllte Vorlage.

Da es bei der Entwickelung des Schwefelwasserstoffs nöthig war, zuweilen Säure nachzugiefsen, wurde, um jede Luftverunreinigung des Gases zu vermeiden, an dem Apparate noch folgende Vorrichtung angebracht. Ein Trichter, welcher in einem Filtrirgestell befestigt war, wurde mit der Sicherheitsröhre, welche durch den Kork des Entwickelungskolbens ging, mittelst einer vulkanisirten Caoutchoucröhre verbunden; durch den Trichter ging ein Glasstab, welcher so dick war, dafs er gerade in die Caoutchoucröhre pafste und dieselbe luftdicht verschlofs, so dafs man den Trichter immer mit Flüssigkeit gefüllt erhalten konnte. Bei dem Lüften des Glasstabes flofs dieselbe dann in den Kolben, ohne dafs dabei ein Nachdringen von atmosphärischer Luft möglich war.

Da sich Schwefelwasserstoff, wie schon Prof. Bunsen in seiner Abhandlung bemerkt, jodometrisch nicht mit Genauigkeit titriren läfst, habe ich zur Gewichtsanalyse meine Zuflucht nehmen müssen.

Ein bekanntes Mafs der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit wurde im Ueberschufs mit schwefelsäurefreiem Kupferchlorid gefällt, das Schwefelkupfer rasch abfiltrirt, der Niederschlag, ohne ihn weiter auszuwaschen, getrocknet und dann sammt dem Filter mehrere Tage mit rother rauchender Salpetersäure, der etwas Salzsäure zugesetzt war, bis zur völligen Oxydation des Schwefels digerirt, und die gebildete Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gewogen. Wenn A die Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts bezeichnet,

so hat man mit Beibehaltung der früheren Zeichen für den Coëfficienten des Schwefelwasserstoffs :

$$10)\qquad a = A\ \frac{HS\ .\ 1000\ .\ 760}{(BaO,\ SO_3)\ G\ .\ P\ .\ h}.$$

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 11)	Differenz
1	2,0	4,2373	4,2053	— 0,0320
2	9,8	3,5446	3,6006	+ 0,0560
3	14,6	3,2651	3,2599	— 0,0052
4	19,0	2,9050	2,9687	+ 0,0637
5	23,0	2,7415	2,7215	— 0,0200
6	27,8	2,3735	2,4470	+ 0,0735
7	35,6	1,9972	2,0521	+ 0,0549
8	43,3	1,7142	1,7244	+ 0,0102

Das Mittel aus den Versuchen 1, 2, 3, 4 ; 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 5, 6, 7, 8 führt auf die Interpolationsformel :

$$11)\qquad C = 4{,}3706 - 0{,}083687\ t + 0{,}0005213\ t^2,$$

und diese auf die Coëfficienten :

°C.	Coëfficient	Differenz	°C.	Coëfficient	Differenz
0	4,3706	0,0832			
1	4,2874	0,0821	21	2,8430	0,0623
2	4,2053	0,0810	22	2,7817	0,0613
3	4,1243	0,0801	23	2,7215	0,0602
4	4,0442	0,0790	24	2,6623	0,0592
5	3,9652	0,0780	25	2,6041	0,0582
6	3,8872	0,0769	26	2,5470	0,0571
7	3,8103	0,0758	27	2,4909	0,0561
8	3,7345	0,0749	28	2,4357	0,0552
9	3,6596	0,0738	29	2,3819	0,0538
10	3,5858	0,0726	30	2,3290	0,0529
11	3,5132	0,0717	31	2,2771	0,0519
12	3,4415	0,0707	32	2,2262	0,0509
13	3,3708	0,0696	33	2,1764	0,0498
14	3,3012	0,0686	34	2,1277	0,0487
15	3,2326	0,0675	35	2,0799	0,0478
16	3,1651	0,0665	36	2,0332	0,0467
17	3,0986	0,0655	37	1,9876	0,0456
18	3,0331	0,0644	38	1,9430	0,0446
19	2,9687	0,0634	39	1,8994	0,0436
20	2,9053		40	1,8569	0,0425

Fig. 1 auf Tafel I giebt eine graphische Darstellung der im Vorstehenden mitgetheilten Absorptionscoëfficienten.

Nach der Bestimmung dieser Absorptionscoëfficienten wende ich mich zu der Frage, ob das Absorptionsgesetz selbst noch für ein Gas von solcher Löslichkeit, wie sie die schweflige Säure zeigt, als gültig betrachtet werden kann. Ich habe zur Erörterung dieser Frage mit demselben Instrumente, welches Professor Bunsen angegeben und bei seinen Untersuchungen benutzt hat, eine Reihe von absorptiometrischen Analysen ausgeführt, bei denen Gemenge von schwefliger Säure mit Wasserstoff oder Kohlensäure angewandt wurden. Diese Versuche, welche ich hier folgen lasse, zeigen, dafs sogar Gemische von Kohlensäure mit schwefliger Säure trotz der grofsen Löslichkeit dieser beiden Gase doch noch dem Absorptionsgesetz unterworfen sind. Zur Berechnung der Versuche diente die in der mehrfach erwähnten Abhandlung gegebene Formel :

$$\frac{x}{x + y} = \frac{W - B}{A - B} \cdot \frac{A}{W},$$

worin

$$W = V P;$$
$$A = (V_1 + \alpha h) P_1;$$
$$B = (V_1 + \beta h) P_1$$

ist.

1) *Gemisch aus schwefliger Säure und Wasserstoff.*

Eudiometrische Bestimmung.

	Vol.	Druck	°C.	Vol. bei 0° u. 1 M.
Wasserstoff . . .	500,050	556,735	7,0	271,440
Nach Zusatz von schwefliger Säure	654,800	641,262	4,0	413,840

Zusammensetzung des Gases in 100 Theilen :

Wasserstoff	65,591
Schweflige Säure	34,409
	100,000.

Absorptiometrische Bestimmung.

	Vol. bei 0° C.	Druck	°C.
Angewandtes Gas	645,35	641,262	4,0
Nach der ersten Absorption . .	383,58	713,588	4,7
Nach der zweiten Absorption	381,20	720,477	7,6

Absorbirendes Wasservolumen 169,348
169,660
Im Mittel 169,504 *)

Die Rechnungselemente für den ersten Absorptionsversuch sind daher :

$P = 641{,}262$; $V = 645{,}35$;
$P_1 = 713{,}588$; $V_1 = 383{,}58$;
$\alpha = 68{,}188$; $\beta = 0{,}0193$;
$h = 169{,}504$;

und für den zweiten :

$P = 641{,}262$; $V = 645{,}35$;
$P_1 = 720{,}477$; $V_1 = 381{,}20$;
$\alpha = 61{,}672$; $\beta = 0{,}0193$.
$h = 169{,}504$.

Daraus ergiebt sich für den ersten Versuch :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Wasserstoff	0,65590	0,65591 = V_1
Schweflige Säure	0,34410	0,34409 = V
	1,00000	1,00000.

Mittelst der ebenfalls von Bunsen gegebenen Formeln :

*) Die Vergröfserung, welche das Wasservolumen durch die Absorption im Absorptiometer erlitt, war zu unbedeutend, als dafs sie mit in Rechnung gebracht zu werden brauchte.

$$u = \frac{x}{x + y} = \frac{A B_1}{A B_1 + A_1 B},$$

$$u_1 = \frac{y}{x + y} = \frac{A_1 B}{A B_1 + A_1 B},$$

worin

$$A = v V P,$$
$$A_1 = v_1 V P,$$
$$B = \left(1 + \frac{\alpha h}{V_1}\right),$$
$$B_1 = \left(1 + \frac{\beta h}{V_1}\right),$$

findet man, dafs der nach der Absorption zurückgebliebene Gasrückstand folgende Zusammensetzung hat :

Wasserstoff	0,98328
Schweflige Säure	0,01672
	1,00000.

Für den zweiten Versuch erhält man :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Wasserstoff	0,65717	0,65591
Schweflige Säure	0,34283	0,34409
	1,00000	1,00000.

Die Zusammensetzung des Gasrückstandes ist :

Wasserstoff	0,98173
Schweflige Säure	0,01827
	1,00000.

Absorptiometrische Analyse desselben Gases nach Zulassung von mehr Wasser.

	Vol. bei 0° C.	Druck	°C.
Angewandtes Gas	645,35	641,262	4
Erste Absorption	379,66	718,128	5,4
Zweite Absorption	371,54	733,375	13,5
Dritte Absorption	372,36	734,443	18,5

Absorbirendes Wasservolumen	194,298
	194,424
	194,192
Mittel	194,305.

Hieraus ergeben sich die Rechnungselemente :

für die erste Absorption :

$P = 641{,}262$; $V = 645{,}35$;
$P_1 = 718{,}128$; $V_1 = 379{,}66$;
$\alpha = 66{,}571$; $\beta = 0{,}0193$;
$h = 194{,}305$;

für die zweite Absorption :

$P = 641{,}262$; $V = 645{,}35$;
$P_1 = 733{,}375$; $V_1 = 371{,}54$;
$\alpha = 49{,}941$; $\beta = 0{,}0193$;
$h = 194{,}305$;

für die dritte Absorption :

$P = 641{,}262$; $V = 645{,}35$;
$P_1 = 734{,}443$; $V_1 = 372{,}36$;
$\alpha = 41{,}599$; $\beta = 0{,}0193$.
$h = 194{,}305$.

Aus dem ersten Versuch erhält man :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Wasserstoff	0,65540	0,65591
Schweflige Säure	0,34460	0,34409
	1,00000	1,00000.

Für die Zusammensetzung des Gasrückstandes :

Wasserstoff	0,98515
Schweflige Säure	0,01485
	1,00000.

Durch Berechnung des zweiten Versuchs :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Wasserstoff	0,65211	0,65591
Schweflige Säure	0,34789	0,34409
	1,00000	1,00000.

Der Gasrückstand besteht in 1 aus :

Wasserstoff	0,98083
Schweflige Säure	0,01917
	1,00000.

Die Berechnung des dritten Versuchs giebt :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Wasserstoff	0,65200	0,65591
Schweflige Säure	0,34800	0,34409
	1,00000	1,00000.

Ebenso für den Gasrückstand :

Wasserstoff	0,97715
Schweflige Säure	0,02285
	1,00000.

Das Mittel aus diesen fünf Versuchen giebt :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Wasserstoff	0,65452	0,65591
Schweflige Säure	0,34548	0,34409
	1,00000	1,00000.

2) *Gemenge aus schwefliger Säure und Kohlensäure.*

Eudiometrische Bestimmung.

	Vol.	Druck	°C.	Vol. bei 0° u. 1 M.
Kohlensäure . .	488,16	581,194	5,8	277,819
Nach Zulassung von SO_2 . .	654,45	675,876	6	432,824

Zusammensetzung des Gases in 100 Theilen :

Kohlensäure	64,188
Schweflige Säure	35,812
	100,000.

Absorptiometrische Analyse desselben Gases.

	Vol. bei 0° C.	Druck	°C.	Absorbirendes Wasser-volumen
Angewandtes Gas . .	640,39	675,876	6,0	
Erste Absorption . .	349,61	712,629	4,8	43,791
Zweite Absorption .	231,95	687,381	5,6	128,094
Dritte Absorption . .	270,00	706,735	14,1	128,094
Vierte Absorption .	281,98	712,184	17,5	128,094
Fünfte Absorption .	112,00	661,155	2,8	199,895

Hieraus erhält man folgende Rechnungselemente :

Erster Versuch :

$P = 675{,}876$; $V = 640{,}39$;
$P_1 = 712{,}629$; $V_1 = 349{,}61$;
$\alpha = 67{,}954$; $\beta = 1{,}4623$;
$h = 43{,}791$.

Zweiter Versuch :

$P = 675{,}876$; $V = 640{,}39$;
$P_1 = 687{,}381$; $V_1 = 231{,}95$;
$\alpha = 66{,}114$; $\beta = 1{,}4139$;
$h = 128{,}094$.

Dritter Versuch :

$P = 675{,}876$; $V = 640{,}39$;
$P_1 = 706{,}735$; $V_1 = 270{,}00$;
$\alpha = 48{,}857$; $\beta = 1{,}0291$;
$h = 128{,}094$.

Vierter Versuch :

$P = 675{,}876$; $V = 640{,}39$;
$P_1 = 712{,}184$; $V_1 = 281{,}98$;
$\alpha = 43{,}150$; $\beta = 0{,}9418$;
$h = 128{,}094$.

Fünfter Versuch :

$P = 675{,}876$; $V = 640{,}39$;
$P_1 = 661{,}155$; $V_1 = 112{,}00$;
$\alpha = 72{,}476$; $\beta = 1{,}5926$;
$h = 199{,}895$.

Durch Berechnung derselben ergiebt sich für die erste Absorption :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Kohlensäure	0,63575	0,64188
Schweflige Säure	0,36425	0,35812
	1,00000	1,00000.

Die Zusammensetzung des Gasrückstandes ist :

Kohlensäure	0,9351
Schweflige Säure	0,0649
	1,0000.

Für die zweite Absorption :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Kohlensäure	0,63885	0,64188
Schweflige Säure	0,36115	0,35812
	1,00000	1,00000.

Zusammensetzung des Gasrückstandes :

Kohlensäure	0,97420
Schweflige Säure	0,02580
	1,00000.

Für die dritte Absorption :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Kohlensäure	0,63356	0,64188
Schweflige Säure	0,36644	0,35812
	1,00000	1,00000.

Zusammensetzung des Gasrückstandes :

Kohlensäure	0,96680
Schweflige Säure	0,03320
	1,00000.

Für die vierte Absorption :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Kohlensäure	0,63735	0,64188
Schweflige Säure	0,36265	0,35812
	1,00000	1,00000.

Zusammensetzung des Gasrückstandes :

Kohlensäure	0,96277
Schweflige Säure	0,03723
	1,00000.

Für die fünfte Absorption :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Kohlensäure	0,64697	0,64188
Schweflige Säure	0,35303	0,35812
	1,00000	1,00000.

Zusammensetzung des Gasrückstandes :

Kohlensäure	0,98382
Schweflige Säure	0,01618
	1,00000.

Das Mittel aus diesen fünf Bestimmungen verglichen mit der eudiometrischen Analyse ist :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Kohlensäure	0,63850	0,64188
Schweflige Säure	0,36150	0,35812
	1,00000	1,00000.

Die für die Absorptionscoëfficienten der schwefligen Säure gefundenen numerischen Werthe geben ein vortreffliches Mittel an die Hand, die Analyse des Hydrats der schwefligen Säure zu controliren. Es ist mir dadurch, wie ich glaube, möglich geworden, die Atomenzusammensetzung dieses Hydrats, über welches die widersprechendsten Angaben existiren, festzustellen.

Unter diesen Angaben scheint die ursprüngliche von De la Rive die genaueste zu sein. Derselbe ermittelte die Zusammensetzung des Hydrats dadurch, dafs er aus einer gewogenen Menge desselben durch Erwärmen die schweflige Säure austrieb und das zurückbleibende Wasser wog. Er fand auf diese Weise die Verbindung aus 14 Aequivalenten Wasser auf 1 Aeq. schweflige Säure bestehend.

Pierre, so wie auch Döpping, stellten beide die Analyse in der Weise an, dafs sie die Verbindung in starkes Chlorwasser brachten, einige Zeit damit digerirten, dann die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällten, und die Menge des schwefelsauren Baryts wogen.

Ersterer fand in der Verbindung, indem er mehrere Reihen von Analysen anstellte, sehr verschiedene Mengen Säure. Das Mittel aus vier Analysen war :

Schweflige Säure	24,20
Wasser	75,80
	100,00.

Das Mittel aus drei andern :

Schweflige Säure	25,10
Wasser	74,90
	100,00.

Eine dritte Reihe von Analysen gab :

Schweflige Säure	26,13
Wasser	73,87
	100,00.

Zwei andere endlich :

Schweflige Säure	27,93
Wasser	72,07
	100,00.

Pierre glaubt, dafs die letzteren Zahlen der Wahrheit am nächsten kommen, und nimmt die Verbindung als aus 1 Aequivalent schwefliger Säure auf 9 Aeq. Wasser bestehend an, entsprechend der Zusammensetzung :

Schweflige Säure	28,35
Wasser	71,65
	100,00.

Döpping will in 100 Theilen der Verbindung gefunden haben :

	1.	2.	3.
Schweflige Säure	76,02	79,16	76,82
Wasser	23,98	20,84	23,18
	100,00	100,00	100,00.

Seine Analysen geben aber, wenn man sie, wie in diesen Annalen Bd. LXVIII, S. 230 schon bemerkt ist, richtig berechnet nur 24,1 bis 25,7 pC. schwefliger Säure.

Die grofse Verschiedenheit dieser Resultate thut wohl zur Genüge dar, dafs die von Pierre und Döpping befolgte Methode der Analyse auf keine Genauigkeit Anspruch machen kann; ich versuchte es daher, die Zusammensetzung auf einem andern Wege auszumitteln.

Das zu meinen Versuchen benutzte, schön krystallisirte Hydrat wurde durch Einleiten von gewaschener, reiner schwefliger Säure in Wasser, das in Schnee abgekühlt war, erhalten. Die Krystalle, unter denen man oft sehr schöne Würfel mit abgestumpften Kanten bemerkt, entstehen bisweilen erst beim Schütteln der Flüssigkeit, wodurch dieselbe zu einer Krystallmasse gerinnt, die dem schnell krystallisirten Salmiak nicht unähnlich ist. Diese Krystalle schmelzen bei + 3°,4 C. ohne merkliche Gasentwickelung. Kühlt man die geschmolzene Verbindung auf 0° ab, so bilden sich die Krystalle von neuem. Sie lassen sich leicht in einer Röhre, worin sie bei höherer Temperatur schmelzen, aufbewahren, und können, wenn man das Röhrchen in Schnee stellt, leicht wieder erhalten werden.

Die zur Analyse benutzten Krystalle wurden auf einen mit einem Glasstab lose verstopften Trichter gebracht, so dafs die anhängende Flüssigkeit abtropfen konnte. Von der zuletzt auf dem Trichter zurückbleibenden Krystallmasse wurde dann eine geeignete Menge in ein vorher gewogenes, halb mit Wasser gefülltes Reagensgläschen gebracht, verschlossen gewogen, und der Säuregehalt der so erhaltenen wässerigen Lösung des Hydrats jodometrisch bestimmt.

Die nach der Formel :

$$x = at \frac{SO_2 \,.\, 100}{J \,.\, A}$$

berechneten Analysen gaben :

I. Angewandte Menge A = 0,2850; Burettengrade t = 92,6; Jod in einem Burettengrade a = 0,0023041.

II. A = 0,3827; t = 121,8; a = 0,0023041.
III. A = 0,2344; t = 74,0; a = 0,0023041.
IV. A = 0,3366; t = 109,2; a = 0,0023041.
V. A = 0,1877; t = 60 ; a = 0,0023041.
VI. A = 0,3495; t = 113,3; a = 0,0023041.
VII. A = 0,3465; t = 111,4; a = 0,0023041.
VIII. A = 0,5248; t = 148 ; a = 0,0025827.
IX. A = 0,4973; t = 140,6; a = 0,0025827.
X. A = 0,3470; t = 99,3; a = 0,0025827.

Diefs entspricht :

	I.	II.	III.	IV.
Schweflige Säure	18,848	18,463	18,314	18,820
Wasser	81,152	81,537	81,686	81,180
	100,000	100,000	100,000	100,000.

	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
SO_2	18,544	18,806	18,650	18,338	18,384	18,608
HO	81,456	81,194	81,350	81,662	81,616	81,392
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Das Mittel aus diesen Versuchen ist :

Schweflige Säure	18,578
Wasser	81,422
	100,000.

Entspräche die Verbindung der Formel :

$$SO_2, 15\ HO,$$

so müfste sie enthalten :

19,162	schweflige Säure
80,838	Wasser
100,000.	

Bei + 3°,4 C., dem Schmelzpunkt der Krystalle, würde das mit schwefliger Säure gesättigte Wasser, wie man mittelst des Absorptionscoëfficienten leicht berechnen kann, 16,998 Gewichtsprocente schwefliger Säure enthalte. Da mithin das geschmolzene Hydrat den Absorptionscoëfficienten zufolge fast eben so viel schweflige Säure enthalten mufs, als das

Hydrat selbst, so kann die bei dem Schmelzen im Trichter von den Krystallen zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge nur einen ganz unerheblichen Einflufs auf das Resultat der Analyse gehabt haben; denn wenn man selbst annimmt, dafs der sechste Theil der zur Analyse verwandten Masse aus geschmolzenem Hydrat bestanden hätte, so würde dadurch bei der Analyse nur ungefähr 0,4 pC. schweflige Säure weniger gefunden worden sein, als der Formel SO_2, 15 HO entspricht.

Da ein erheblich gröfserer Flüssigkeitsgehalt in den Krystallen nicht anzunehmen ist, so kann derselbe nur eine unerhebliche Verringerung im Procentgehalt der schwefligen Säure herbeiführen, wie sich auch in der That ein solcher bei den Versuchen zeigt.

Enthielte das Hydrat nicht 15, sondern 14 Atome Wasser, so wäre der Säuregehalt bei den Versuchen um ungefähr $1\frac{1}{2}$ pC. zu niedrig gefunden, was eine Flüssigkeitsmenge in den untersuchten Krystallen voraussetzt, die unmöglich vorhanden gewesen sein kann. Wäre dagegen die Formel: SO_2, 16 HO, welche 18,182 pC. schweflige Säure fordert, so würden die Versuche $\frac{1}{2}$ pC. zuviel schweflige Säure gegeben haben, was nicht möglich sein kann, weil der geschmolzene Theil des Hydrats nur verringernd auf den gefundenen Procentgehalt einwirken kann.

Fafst man daher das aus den Absorptionscoëfficienten abgeleitete Ergebnifs dieser Betrachtungen zusammen, so läfst sich daraus der Schlufs ziehen, dafs das Hydrat der schwefligen Säure weder 14, noch 16, sondern 15 Atome Wasser auf 1 Atom schweflige Säure enthält.

Heidelberg, den 25. Februar 1855.

Zwei Apparate zur Benutzung von Leuchtgas in chemischen Laboratorien;

von *L. Pebal.*

(Hierzu die Figuren 2 bis 6 auf Tafel I.)

Die Erfahrungen, welche ich über Leuchtgasapparate seit etwa zwei Jahren gesammelt, veranlafsten mich zu einigen Abänderungen der bisher gebräuchlichen Lampen, deren Mittheilung mir insofern nicht unangemessen erscheint, als sich ihre Zweckmäfsigkeit durch vielfache Anwendung bewährt hat.

Lampe zum Erhitzen von Röhren.

Die zweckmäfsigsten derartigen Apparate sind von Hofmann und Baumhauer angegeben werden. Die Hofmann'sche Lampe hat jedoch den Nachtheil, dafs man den vorderen Theil der Röhre nur ganz gleichförmig und zwar von *einer* Seite fortschreitend erhitzen kann, dafs eine Vorrichtung zur Regelung des Luftzutrittes fehlt, dafs das Rohr, von dem die feinen Röhrchen das Gas über das Netz führen, sehr heifs wird, und dafs diese Röhrchen durch das Netz gesteckt werden müssen, was immer mit einiger Umständlichkeit verbunden ist. Der Baumhauer'sche Apparat gestattet keine Regulirung des Luftzutrittes, er kann nicht verkürzt werden und entbehrt überdiefs der ganz ausgezeichneten Vorrichtung von Hofmann zur Erhitzung der Röhre an genau bestimmter Stelle.

Ich habe nun versucht, die Vortheile beider Apparate mit Beseitigung ihrer Nachtheile zu benutzen.

Die Vorrichtung, welche ich in diesem Sinne ausführen liefs, besteht aus drei Lampen, deren jede entweder für sich oder verbunden mit einer zweiten und dritten angewendet werden kann. Die Fig. 2 und 3 versinnlichen die Einrich-

tung in halber natürlicher Gröfse. Jede dieser Lampen, welche mit Ausnahme weniger Theile, die nur auf die Befestigung derselben unter sich Bezug haben, ganz gleich construirt sind, besteht zunächst aus einem viereckigen Rahmen *A* von dünnem Schwarzblech, nach oben sich etwas verjüngend, welcher durch angenietete Bleche *a a* in sieben Fächer getheilt ist. Oben wird das Metallnetz *b* ausgebreitet und an den Rändern abgebogen. Ueber das Netz steckt man den Theil *B*, welcher zur Aufnahme der zu erhitzenden Röhre dient. Er besteht ebenfalls aus einem Rahmen, dessen längere Seiten, wie aus Fig. 2 ersichtlich, zuerst parallel mit den Seiten des Rahmens *A*, dann divergirend aufsteigen. In Abständen, welche genau den Abtheilungen im Rahmen *A* entsprechen, sind oben halbkreisförmig ausgeschnittene Bleche *a' a'* .... angenietet, welche der Röhre als Stützen dienen. Dazwischen ist nun das Netz derart eingeklemmt, dafs das Gas, selbst wenn das Netz durch die Wärme ausgedehnt wird, verhindert ist, von einem Fache in das andere zu strömen. Die kürzeren Seiten des Rahmens *B* sind seitlich nach oben verlängert und tragen die starken Eisendrähte *c c*, an welchen man nach Bedürfnifs die Schirme *C C* aufhängt. Durch die Schlitze *d d*, welche im Rahmen unmittelbar über dem Netze ausgeschnitten sind, tritt die Luft zum brennenden Gase. Die beiden Rahmen *A* und *B* sind durch Klemmschrauben *e e* verbunden. Zur Regelung des Luftzuges im untern Theile der Lampe dient der Schieber *F*. Das Gas strömt durch ein Caoutchoucrohr bei *D* oder, wenn man will, auch auf der entgegengesetzten Seite in die Messingröhre *E* und aus dieser durch die mit Hähnen versehenen konischen Röhren *f f* in die einzelnen Fächer des Apparates. Jede dieser am Ende nach oben gekrümmten Röhren trägt einen gewöhnlichen Schmetterlingsbrenner. Sie werden durch die Löcher *g g* . . auf einmal eingeschoben und nicht weiter

befestigt. Die Stütze *G* ist bestimmt, theils die Röhre *E* zu tragen, theils ein Umkippen der Lampe zu verhindern.

Um ein vorsichtiges Erhitzen an bestimmten Stellen zu ermöglichen, habe ich die der Hofmann'schen Vorrichtung genau entsprechende Röhre *H* angebracht. Von ihr führen seitlich die feinen Röhrchen *h h* das Gas durch die Schlitze unter die Verbrennungsröhre. Im Rohr ist ein Kolben verschiebbar, dessen Stange durch eine Stopfbüchse geht. An das kegelförmige Rohr *i* steckt man ein zweites Gasleitungsrohr. Diese Vorrichtung hat den Vortheil, dafs man die Röhrchen nicht durch das Netz zu stecken braucht, dafs der Kolben nicht heifs wird und dafs man sie an beliebiger Stelle des Apparates anbringen kann. Die Verbindung einer Lampe mit der zweiten ist aus Fig. 3 ohne Erklärung deutlich zu entnehmen. Die Hauptgasleitungsröhren *E* werden durch Holländerschrauben mit Lederdichtung aneinander befestigt.

Zur Verhütung des Rostens der Eisenbestandtheile dürfte ein Ueberzug von Graphit gute Dienste leisten.

Die Handhabung des Apparates ist ungemein einfach. Ich will defshalb nur bemerken, dafs es angenehm ist, bei Verbrennungen im Schiffchen anfangs alle Hähne, welche vor dem Schiffchen liegen, ganz zu öffnen und den Gaszutritt mit dem Hahne der Hauptleitung zu reguliren. Sollte es in einem bestimmten Falle wünschenswerth sein, die Substanz von rückwärts nach vorne fortschreitend zu erhitzen, so brauchte man nur die Röhre *H* an der entgegengesetzten Seite des Apparates zu befestigen.

Gegen die Zweckmäfsigkeit des beschriebenen Apparates könnte man die etwas gröfseren Anschaffungskosten geltend machen. Diese könnten übrigens nicht unbedeutend veringert werden, wenn man die Zahl der Fächer und mit ihnen die der Hähne verminderte, was die Brauchbarkeit der Lampe in vielen Fällen wenig beeinträchtigen würde.

Glasbläserlampe.

Dem Principe nach ist diese gleich der von Baumhauer (diese Annalen XC, 25) beschriebenen. Abgesehen von der Anordnung unterscheidet sie sich von letzterer durch die Vorrichtung, welche ich zur Vermischung des Leuchtgases mit atmosphärischer Luft angebracht habe. Die Fig. 4, 5 und 6 stellen diese Lampe in halber natürlicher Gröfse vor. Das Gas strömt durch ein unter der Tischplatte geführtes Bleirohr in die Röhre *A*, aus dieser in den mit Metallnetzen angefüllten Cylinder *B* und endlich durch ein kurzes Caoutchoucrohr *b*, welches *a* und *c* verbindet, zur Düse *C*. Ein zweites Bleirohr führt die Luft von einem möglichst grofs angefertigten Blasebalge, indem es sich in zwei Arme spaltet, zu den Röhren *D* und *E*. Im letzteren ist das eingeschliffene Rohr *F* mit ziemlich starker Reibung verschiebbar. Das einzige, was am Apparate sorgfältig gearbeitet sein mufs, ist die Düse. Sie besteht aus der Röhre *C*, welche ich *Gasdüse* nennen will, und aus der *Luftdüse d*, welche in die Rückwand der ersteren eingeschraubt wird. Zur Erzeugung eines regelmäfsigen Flammenkegels ist es nothwendig, dafs die Mündungen der beiden Düsen, selbst wenn man sie durch Drehen der gerieften Scheibe *e* nähert oder entfernt, concentrisch bleiben. Sowohl defshalb, als um ein merkliches Austreten von Gas zu hindern, müssen die Schraubengewinde fein und möglichst lang sein. Man könnte sich übrigens vielleicht die Schraube ersparen, indem man die beiden Röhren nach Art der Röhren *E* und *F* in einander verschiebbar anfertigen liefse. Die vorderen Theile beider Düsen können abgeschraubt und gegen solche von verschiedenen Dimensionen ausgewechselt werden.

Um dem Gase atmosphärische Luft beizumischen, öffnet man den Hahn *G* und zwar vorsichtig, weil sonst die Flamme leicht erlischt. Die Luft strömt sodann aus dem ringförmigen

Raume *f* in den Cylinder *B* und vermengt sich dort unter Vermittelung der Netze mit dem Gase. Eine kurze Uebung reicht hin, um sich die für jeden Zweck geeignetste Flamme zu verschaffen. Derselbe Apparat dient zum Aufschliefsen von Mineralien, zu allen Glasbläserarbeiten und selbst zu Löthrohrversuchen.

Zum Aufschliefsen in Tiegeln giebt man am besten die Düse, die Mündung nach oben gekehrt, in eine Klemme und verbindet die zusammengehörigen Röhrentheile durch längere Caoutchoucröhren. Die Mündungen der Gasdüsen, welche im hiesigen Laboratorium in Verwendung sind, haben Durchmesser von 4^{mm} bis $1,5^{mm}$, die der Luftdüsen von $2,5^{mm}$ bis $0,5^{mm}$.

Ueber organische Verbindungen, welche Metalle enthalten;

von Professor *E. Frankland.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 15. März 1855.)

(Hierzu die Figuren 1 bis 5 auf Tafel II.)

In einer früheren Abhandlung *) über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten, beschrieb ich die Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des Zinkmethyls, und erwähnte dann der entsprechenden Bildungsweise der homologen Verbindungen Zinkäthyl und Zinkamyl. Die Zusammensetzung der letzteren Substanzen war durch die Untersuchung der Zersetzungsproducte bei Einwirkung von Wasser in einem gewissen Grade bestimmbar. Aber das Ver-

*) Diese Annalen LXXXV, 329.

fahren, diese Verbindungen durch Einwirkung von Zink auf Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl in starken Glasröhren bei hohen Temperaturen in gröfserer Menge darzustellen, bot so grofse Schwierigkeiten, dafs es mir weder gelang, die Untersuchung derselben weiter auszudehnen, noch auch nur die chemische Geschichte des Zinkmethyls ganz vollständig zu geben. Bei dem weiteren Verfolgen der in der eben erwähnten Abhandlung ausgesprochenen Richtung untersuchte ich die Einwirkung dieser Verbindungen auf organische Substanzen, welche Chlor oder andere electronegative Elemente enthalten, in der Absicht, diese Elemente durch die Atomgruppen C_2H_3, C_4H_5 u. s. w. zu ersetzen; da ich aber hier auf unerwartete Resultate stiefs, schien es mir vor Allem wünschenswerth, die Untersuchung von wenigstens Einer der oben genannten Verbindungen erst ganz zu vervollständigen, bevor ich in der Erforschung dieser Substitutionsproducte weiter gehe.

Ich wählte das Zinkäthyl als den Gegenstand dieser ausführlicheren Untersuchung, weil die zu seiner Darstellung nöthigen Materialien sich verhältnifsmäfsig am leichtesten beschaffen lassen. Die Darstellung dieser Verbindung mufste jetzt in gröfserem Mafsstab geschehen, und mit der Anwendung von Glasröhren, die in einem Oelbad erhitzt werden, wäre dann zu grofse Gefahr verbunden gewesen. Ich benutzte meine Beziehungen zu Herrn Nasmyth, um Apparate von ungemeiner Stärke construirt zu erhalten, in welchen sich solche Operationen in ziemlich grofsem Mafsstab und ohne Besorgnifs, dafs Explosionen eintreten, ausführen lassen; und ich spreche hier diesem ausgezeichneten Ingenieur meinen Dank für die freundliche und meine Arbeit so fördernde Art aus, wie er auf meine Absichten bei der Construction dieser Apparate einging, welche für Untersuchungen über metallhaltige organische Verbindungen und namentlich über das Zinkäthyl ganz unentbehrlich sind.

Der Apparat, welchen ich hier zuerst beschreiben will, wird als eine Art des Papin'schen Digestors angewendet, in welcher man Glasröhren bis zu allen Temperaturen unter der Rothglühhitze erhitzen kann. Er ist ganz aus Schmiedeeisen verfertigt und besteht aus einem unten verschlossenen Cylinder *A A* (Fig. 1), welcher in Einem Stück mittelst des Dampfhammers zusammengeschweifst und geschmiedet ist. Derselbe ist $18\frac{1}{2}$ engl. Zoll lang, von $\frac{5}{8}$ Zoll Wandstärke und 3 Zoll innerem Durchmesser. Oben ist er mit einem Rande *B B* versehen, welcher $1\frac{3}{8}$ Zoll breit und $\frac{5}{8}$ Zoll dick ist; die obere Fläche desselben ist eben abgedreht und hat nach innen eine ringförmige Vertiefung von $\frac{1}{20}$ Zoll Tiefe unter die obere Fläche des Randes. Der Deckel *C C* ist auf diesen Rand aufgepafst, und hat denselben Durchmesser und dieselbe Dicke; er trägt einen nach unten $\frac{1}{4}$ Zoll hervorragenden Vorsprung, welcher in die Mündung des Cylinders genau pafst. Innerhalb dieses Vorsprungs ist der Deckel zweimal durchbohrt. In das eine Bohrloch ist das gufseiserne Rohr *d d* befestigt; es ist unten geschlossen, von 6 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser; es bildet ein mit Quecksilber zu füllendes Bad, in welches ein Thermometer getaucht wird. Das andere Bohrloch, welches mit Messing ausgefüttert ist, dient als der Kanal des Sicherheitsventiles *i*; dieses besteht aus einem $\frac{1}{8}$ Zoll dicken, zu beiden Seiten etwas abgeplatteten Messingdrahts, welcher Stiel oben den gut eingeschliffenen Conus des Ventils trägt; belastet wird das Ventil in der gewöhnlichen Weise mittelst des Hebels *f* und des Gewichts *g*. — Der Rand des äufseren Cylinders und der Deckel sind viermal durchbohrt und durch die Löcher gehen vier Schrauben von $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, die von unten eingesteckt werden und in Schraubmuttern eingreifen, welche man mittelst eines Schlüssels fest anziehen kann. Der auf diese Art ausgeübte Druck wirkt auf eine Bleischeibe von

$\frac{1}{4}$ Zoll Dicke, welche in die oben erwähnte ringförmige Vertiefung gelegt ist, und der ganze Apparat kann auf diese Weise so dicht verschlossen werden, dafs er Gasen und Dämpfen sogar unter dem Druck von 100 Atmosphären keinen Ausgang gestattet. Ehe der Apparat in Gebrauch genommen wurde, prüfte man ihn, indem man ihn zu zwei Drittheilen mit Wasser füllte und dann allmälig bis zu dem Schmelzpunkt des Bleis erhitzte. Er wurde seitdem noch strengeren Prüfungen unterworfen; denn einmal, als er Wasser und eine mit Jodmethyl gefüllte Glasröhre enthielt, sprang die letztere bei 200° C., und so grofs war die Gewalt des hier ausströmenden Jodmethyl-Dampfes, dafs das Sicherheitsventil sogleich herausgeworfen und der, obgleich schwer belastete, Hebel ganz herumgeschlagen wurde. In diesem Apparat können Flüssigkeiten, in Glasröhren von beträchtlicher Weite und mäfsiger Wandstärke eingeschlossen, auf jede beliebige Temperatur unterhalb der Rothglühhitze mit Sicherheit gebracht werden. Ich ziehe es vor, den Apparat mit Wasser gefüllt anzuwenden, aber auch andere, weniger flüchtige Flüssigkeiten können, wenn es angemessen erscheint, zum Füllen desselben verwendet werden; bei den meisten Operationen ist es indessen von Wichtigkeit, dafs der Druck auf die äufsere Fläche der in dem Apparat befindlichen Glasröhren nicht viel geringer sei, als der auf die innere Fläche derselben wirkende, und diese Bedingung wird im Allgemeinen erfüllt, wenn man Wasser in dem Apparat anwendet.

Der zweite Apparat besteht aus geschlagenem Kupfer und ist kleiner; er ist hauptsächlich dazu bestimmt, gröfsere Mengen zinkhaltiger organischer Verbindungen darzustellen, ohne dafs die Anwendung von Glasröhren nöthig wäre. Er besteht aus einer kupfernen Röhre *A A* (Fig. 2) von 18 Zoll Länge, $1\frac{1}{4}$ Zoll innerem Durchmesser und $\frac{1}{4}$ Zoll Wandstärke; dieselbe ist nach einem neuerdings erfundenen Verfahren

aus Einem Stück Kupfer angefertigt. Diese Röhre ist unten durch ein eingeschraubtes Stück Metall verschlossen, und oben mit einem angeschraubten messingernen Rande *B B* von 1½ Zoll Breite und 1 Zoll Dicke versehen. Das so gebildete Gefäfs ist verschliefsbar durch den messingernen Deckel *C C*, welcher dieselben Dimensionen hat, wie der Rand, auf welchen er aufgepafst ist. Der Deckel ist in der Mitte mit einem 1 Zoll hervorstehenden kreisförmigen Vorsprung versehen, welcher in die kupferne Röhre pafst, und in seinem Mittelpunkt befindet sich eine Oeffnung *D*, die sich durch die Schraube *E* mittelst einer zwischengelegten Bleiplatte fest verschliefsen läfst. Der Deckel *C C* wird auf den Rand *B B* mittelst drei Schrauben von ½ Zoll Dicke befestigt, die in den Rand eingreifen; vollkommen dichter Verschlufs wird auch hier mittelst einer zwischengelegten Bleiplatte bewirkt. Wo es darauf ankommt, die bei einer Operation in dem Apparat entwickelten Gase aufzufangen, schraubt man in die Oeffnung *D* einen sorgfältig gearbeiteten Hahn ein, an dessen Mündung eine Gasleitungsröhre befestigt werden kann, wenn die Operation beendigt ist. — Dieser Apparat wird erhitzt mittelst eines cylinderförmigen, aus Kupfer angefertigten Oelbads und eines Gasofens, wie es Fig. 3 zeigt. Der Gasofen besteht aus einem starken stabeisernen Gestell *A A*, welches den aus Eisenblech gefertigten, unten verschlossenen Cylinder *B B* trägt. In diesen ist unten die Gasröhre *E* befestigt; oben ist der Cylinder mit einem Rand von Eisenblech versehen, so dafs er grade das cylindrische Oelbad aufnehmen kann, dessen Rand dann auf den oberen, defshalb nach innen gebogenen Stäben des eisernen Gestelles ruht. Der eiserne Cylinder wird nochmals mit einem aus polirtem Weifsblech angefertigten umgeben, um die Wärmeausstrahlung zu vermindern; zwischen diesen beiden Cylindern ist ein ½ Zoll breiter Zwischenraum, und beide sind bei *D* mit Löchern

versehen, um den Verbrennungsproducten einen Ausgang zu gestatten. Die ¼ Zoll weite, mit 18 bis 20 kleinen Löchern versehene, kupferne Röhre *E* bildet den Gasbrenner. Bei dieser Einrichtung läfst sich leicht ein fast ganz constanter Wärmegrad eine beliebige Zeit hindurch erhalten. Die Temperatur wird mittelst des Thermometers *F* bestimmt, welches durch den Deckel und den Rand des oben beschriebenen Apparates hindurch in das Oelbad taucht. — Derselbe Gasofen wurde auch angewendet, um den zuerst beschriebenen eisernen Apparat zu erhitzen, wobei indefs das Oelbad weggelassen wurde. — In dem kupfernen Apparat, welcher einem enormen Druck widersteht, liefsen sich in Einer Operation leicht 4 bis 5 Unzen Zinkäthyl darstellen.

Das zu den unten beschriebenen Versuchen benutzte Zinkäthyl wurde in folgender Art dargestellt. Der kupferne Apparat wurde gut gereinigt, getrocknet, und auf etwa 150° erhitzt; dann wurden etwa 4 Unzen fein gekörntes Zink hineingethan, welches vorher wenigstens eine halbe Stunde gleichfalls auf 150° erhitzt gewesen war, um jede Spur Feuchtigkeit wegzuschaffen. In dieser Beziehung mufs die gröfste Sorgfalt angewendet werden, da alle diese zinkhaltigen organischen Verbindungen durch Wasser zu Zinkoxyd und der Wasserstoffverbindung des organischen Radicals zersetzt werden; die Mühe, welche mit der vollständigen Entwässerung der zur Darstellung dieser Verbindungen nöthigen Materialien verbunden ist, lohnt sich durch die reichlichere Ausbeute. So wie das heifse Zink in den Apparat geschüttet worden war, wurde der Deckel *C C* fest aufgeschraubt, die Schraube *E* eingeschraubt und der Apparat erkalten gelassen. Etwa 2 Unzen Jodäthyl wurden nun mit einem gleichen Volum Aether gemischt *), der vorher gut gewaschen und

*) Ich habe schon früher mitgetheilt, dafs die Beimischung von Aether die Bildung gasförmiger Producte bei der Einwirkung fast ganz

dann mehrmals über wasserfreies kohlensaures Kali destillirt worden war; etwa 100 Grains wasserfreier Phosphorsäure wurden dann dieser Mischung zugesetzt, welche nun gut geschüttelt und nachher eine halbe Stunde ruhig stehen gelassen wurde; die Phosphorsäure war dann zu einer porösen gummiartigen Masse geworden, von welcher die ätherische Mischung sich gut abgiefsen liefs, und diese wurde nun sofort mittelst eines Trichters durch die Oeffnung *D* in den kupfernen Apparat zu dem Zink gegossen. Die Oeffnung *D* wurde dann fest verschlossen, der Apparat in das Oelbad eingesetzt und darin 12 bis 18 Stunden lang auf etwa 130° C. erhalten; nach Beendigung dieser Operation blieben nur Spuren von Jodäthyl unzersetzt.

Nach dem Abkühlen des Apparats wurde die Schraube *E* gelüftet, um das gebildete Gas, vorzugsweise Aethylwasserstoff, austreten zu lassen. Waren alle Materialien möglichst sorgfältig von Feuchtigkeit befreit gewesen, so war die Menge des Gases nur unbedeutend; war hingegen Feuchtigkeit zugegen gewesen, so entwich viel mehr Gas, das, wie eben angegeben, durch Zersetzung von Zinkäthyl entstanden war. Nach dem Entweichen des Gases wurde die Schraube *E* herausgenommen und ein Kork mit einer gebogenen Glasröhre eingesetzt, um die flüchtigen Theile des Inhalts des Apparats durch Destillation zu erhalten.

Da das Zinkäthyl sich an der Luft von selbst entzündet und durch Wasser sogleich zersetzt wird, so mufs man dafür Sorge tragen, dafs die Gefäfse, in welchen man es bei der Destillation auffängt, stets mit trocknem Wasserstoffgas, Stickgas oder Kohlensäuregas gefüllt sind; letzteres ist nach meinen Versuchen am geeignetsten. Man bedient sich am besten einer Vorrichtung, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist.

---

verhindert, und Brodie hat seitdem gefunden, dafs diese Beimischung die Bildung des Zinkäthyls so wesentlich befördert, dafs fast alles zugesetzte Jodäthyl zu dieser Verbindung wird.

A ist eine Woulfe'sche Flasche, in welcher das Kohlensäuregas entwickelt wird, das dann durch das Chlorcalciumrohr *B* und durch die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flasche *C* strömt, ehe es in das Gefäfs *D* eintritt, welches man passend von etwa 2 Quart Inhalt sein läfst, und in dem sich eine 1 Zoll hohe Schichte concentrirter Schwefelsäure befindet. Aus diesem Gefäfs kann man das Kohlensäuregas nach Belieben durch die Röhre *e* in das Gefäfs *F* oder durch *h* in die Retorte *g* treten lassen. Wenn Alles für die Destillation des Zinkäthyls vorgerichtet ist, wird das Gefäfs *D* mit Kohlensäure gefüllt und die Röhre *i* aus dem (noch in dem Oelbad über dem Gasofen befindlichen) Apparat, in welchem das Zinkäthyl dargestellt wurde, in den Tubulus der Retorte *g* gesteckt. Der Strom von Kohlensäuregas, welcher bisher durch die Röhre *F* seinen Ausgang nahm, wird nun bei *e* mittelst des Caoutchoucverschlusses abgesperrt und so gezwungen, seinen Weg durch *g* zu nehmen, wo er neben der Röhre *i* durch den Tubulus der Retorte austreten kann. Ist die atmosphärische Luft aus *g* vollständig ausgetrieben, so wird mittelst einer übergreifenden Hülle von Caoutchouc die Röhre *i* mit dem Tubulus luftdicht verbunden, und in demselben Augenblick der Verschlufs bei *e* wieder geöffnet, so dafs das Kohlensäuregas wieder durch *F* austreten kann. Die Retorte *g* ist auf diese Art mit einem, reines und trockenes Kohlensäuregas enthaltenden Reservoir verbunden, welches den Zutritt von Sauerstoff und von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre nach *g* während der Dauer der Destillation vollständig verhindert. Der im Oelbad befindliche Apparat wird nun mittelst des Gasofens erhitzt, und Aether destillirt bald zuerst über. Die erste halbe Unze des Destillats enthält fast gar kein Zinkäthyl, und könnte besonders aufgefangen werden; ich ziehe indessen im Allgemeinen vor, die ganze Menge des Destillats in Einem Gefäfse aufzufangen. Wenn die

Temperatur bis zu 140° C. gestiegen ist, wird das Destillat immer reicher an Zinkäthyl, aber man mufs bis zu 190° C. erhitzen, um die letzten Portionen dieser Verbindung überzudestilliren, von welcher eine erhebliche Menge sich mit Jodzink offenbar in chemischer Verbindung vorfindet und defshalb eine den Siedepunkt des reinen Zinkäthyls weit übersteigende Temperatur zu ihrer Verflüchtigung nöthig hat. Während der letzten Zeit der Destillation findet eine langsame Gasentwickelung statt, beruhend auf der Zersetzung einer kleinen Menge Zinkäthyl durch die hohe Temperatur, welche zur vollständigen Austreibung dieser Verbindung nöthig ist.

Wenn alle flüchtigen Producte überdestillirt sind, mufs die Röhre *i* vorsichtig aus *g* herausgezogen und sogleich durch einen gut getrockneten Kork ersetzt werden, durch welchen ein Thermometer hindurchgeht. Der von der Röhre *h* abgelöste Hals der Retorte mufs sogleich luftdicht in eine passende, vorher schon mit trockenem Kohlensäuregas gefüllte Vorlage gesteckt werden, deren Tubulus mit dem Kohlensäure-Reservoir *D* verbunden wird, und die Rectification kann begonnen werden. Die in der Retorte *g* enthaltene Flüssigkeit fängt bei etwa 60° C. an zu sieden, aber das Thermometer steigt allmälig, bis etwa 3 Viertheile der Flüssigkeit übergegangen sind; dann wird es bei 118° stationär. Die Vorlage mufs nun gewechselt werden, nachdem zuvor die Retorte vollständig erkalten gelassen wurde. Wird dann von Neuem destillirt, so geht alle noch rückständig gebliebene Flüssigkeit bei 118° C. über. Dieses letztere Destillat ist reines Zinkäthyl, welches passend in einer besonders construirten Vorlage aufgefangen wird, aus der man es in beliebig kleinen Mengen austreten lassen kann.

Diese Vorlage ist in Fig. 5 dargestellt. *A A* ist ein hoher Glascylinder, mit etwas verengter Mündung, in welche

ein dicht schliefsender und trockener, mit Gutta-Percha-Firnifs überzogener Kork eingepafst ist. Durch diesen Kork gehen drei Röhren hindurch. Eine Röhre *a* endigt gerade unter dem Kork und steht über demselben etwa 2 Zoll hoch hervor; sie hat etwa $\frac{1}{4}$ Zoll inneren Durchmesser und dient dazu, den dünn ausgezogenen Hals der Retorte *g* (in Fig. 4) während des Ueberdestillirens des reinen Zinkäthyls aufzunehmen. Wenn die Destillation vollendet ist, wird diese Röhre mittelst eines mit Siegellack überzogenen Korks verschlossen. Eine andere Röhre *b*, die $\frac{1}{16}$ Zoll weit ist, reicht bis zu dem Boden des Cylinders *A*; sie ist oben unter einem spitzen Winkel umgebogen, mit dem umgebogenen Ende durch einen Kork gesteckt und am Ende *c* fein ausgezogen. Der Kork *d* dient dazu, ein anderes kleines Röhrchen *e* zu verschliefsen, welches über *c* aufgesetzt wird und den Zutritt der Luft in *b* abschliefst. Die dritte Röhre *f* verbindet den oberen Theil von *A* mit einem Chlorcalciumrohr *g g*, an dessen anderes Ende der Caoutchouc-Ballon *h* angefügt ist. Nimmt man das Röhrchen *e* weg und drückt den, vorher mit Kohlensäure gefüllten Ballon *h* zusammen, so läfst sich leicht jede beliebige Menge Flüssigkeit aus *A* in ein anderes Gefäfs überfüllen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Zinkäthyls wurde eine Portion desselben in eine kleine, vorher mit trockener Kohlensäure gefüllte Glaskugel mit enger Mündung übergefüllt. Eine Anzahl kleinerer, mit langen dünnen Röhrchen versehener Glaskugeln, welche etwa 0,5 Grm. der Flüssigkeit aufnehmen konnten, wurden nun durch öfteres Erwärmen und Abkühlen in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit diesem Gase und dann aus der gröfseren Glaskugel auf die gewöhnliche Art theilweise mit Zinkäthyl gefüllt, und die Menge der nun darin befindlichen Flüssigkeit aus der Zunahme des Gewichts ermittelt. Mit dem in ihnen enthal-

tenen Zinkäthyl wurden folgende quantitative Bestimmungen erhalten.

I. 0,2578 Grm. gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,3653 Gramm Kohlensäure und 0,1915 Grm. Wasser.

II. 0,2443 Grm. gaben auf dieselbe Weise 0,3495 Grm. Kohlensäure und 0,1799 Grm. Wasser.

III. 0,3139 Grm. gaben bei langsamer Zersetzung in einem mit schwach angesäuertem Wasser gefüllten graduirten Rohr 0,2045 Grm. Zinkoxyd und 0,1459 Grm. Aethylwasserstoff, welche letztere Bestimmung sich aus folgenden Daten ableitete :

	Beobachtetes Volum	Höhe d. inneren Wassersäule	Temperatur	Barometerstand	Vol. bei 0° u. 760mm
Aethylwasserstoff	113,38 CC.	178,5mm	15°,0 C.	766,0mm	108,23 CC.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel C_4H_5Zn, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht :

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	Im Mittel
C_4	24,00	39,01	38,64	39,02	44,93 (C + H)	38,83
H_5	5,00	8,13	8,25	8,15		8,20
Zn	32,52	52,86	—	—	52,27	52,27
	61,52	100,00			97,20	99,30.

Die Analyse III ergab erheblich weniger Aethylwasserstoff, als sich nach der Formel berechnet. Die Ursache liegt ohne Zweifel in der Löslichkeit des Aethylwasserstoffs in dem absperrenden angesäuerten Wasser; in ähnlichem Sinne hatte sich früher ein Fehler, wenn auch nicht in dieser Gröfse, bei einem entsprechenden Versuche mit Zinkmethyl *) gezeigt. Um jedoch die Fehlerquelle unzweifelhaft nachzuweisen, führte ich noch folgende weitere Bestimmung aus. In ein mit Quecksilber gefülltes graduirtes Eudiometerrohr

*) Diese Ann. LXXXV, 352 f.

wurde eine in ein Glaskügelchen eingeschlossene unbestimmte Menge Zinkäthyl gebracht, und das Röhrchen des Kügelchens innerhalb des Eudiometerrohrs abgebrochen. Einige wenige Tropfen Wasser wurden nun in dem Eudiometerrohr aufsteigen gelassen, und der Apparat allmälig bis zum Kochpunkt des Zinkäthyls erhitzt, wobei letzteres vollständig zu Aethylwasserstoff und Zinkoxyd zersetzt wurde, während durch die wenigen Tropfen Wasser nur wenig Gas absorbirt werden konnte. Nach dem Abkühlen des Apparats wurden folgende Bestimmungen gemacht :

	Beobachtetes Volum	Temperatur	Differenz der Quecksilberhöhen	Barometerstand	Vol. bei 0° u. 760mm
Aethylwasserst.	114,62 CC.	13°,5 C.	135,0mm	763,2mm	88,61 CC.

Das Zinkoxyd wurde aus dem Innern des Eudiometerrohrs und aus dem Quecksilber vermittelst verdünnter Salzsäure sorgfältigst aufgenommen, als basisch-kohlensaures Zinkoxyd gefällt und geglüht; es wog dann 0,1603 Grm.

Diese Zahlen stimmen fast genau mit den sich nach der Formel des Zinkäthyls theoretisch berechnenden überein.

	Berechnet		Gefunden
C_4H_5	29,00	47,14	47,32
Zn	32,52	52,86	52,67
	61,52	100,00	100,00.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zinkäthyl eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und eigenthümlichem Geruch, welcher eher angenehm als widerlich ist und sich also von dem des Zinkmethyls wesentlich unterscheidet. Sein spec. Gewicht ist 1,182 bei 18° C. Bei einer Temperatur von — 22° zeigt es noch keine Neigung, den festen Zustand anzunehmen. Es siedet bei 118° und läfst sich ohne Veränderung überdestilliren. Das spec. Gewicht seines Dampfs wurde

bei einer nach Gay-Lussac's Methode ausgeführten Bestimmung = 4,259 gefunden.

Gewicht des angewendeten Zinkäthyls . . .	0,3103 Grm.
Beobachtetes Volum des Dampfs	106,0 CC.
Temperatur	148° C.
Höhe der inneren Quecksilbersäule	129,0 MM.
Barometerstand	764,8 MM.
Volum des rückständigen Gases *) bei 0° und 760^{mm} Druck	2,78 CC.
Corrigirtes Volum des Dampfs bei 0° und 760^{mm}	56,07 CC.
Specifisches Gewicht des Dampfs	4,259.

Zinkäthyldampf besteht hiernach aus 1 Aequivalent Zinkdampf und 1 Volum Aethylgas, welche beide auf 1 Volum verdichtet sind :

1 Vol. Aethylgas	2,0039
1 Aeq. Zinkdampf	2,2471
1 Vol. Zinkäthyldampf . .	4,2510
Gefunden	4,259.

Dieses Condensationsverhältnifs des Zinkäthyldampfs ist sehr bemerkenswerth, und zwingt uns wohl zu der Schlufsfolgerung, dafs der Zinkdampf in Beziehung auf Raumerfüllung dem Wasserstoffgas nicht entspricht. Zinkäthyl scheint in Beziehung auf seine Zusammensetzung im dampfförmigen Zustand sich dem Wasser anzuschliefsen, und betrachtet werden zu müssen als bestehend aus 2 Volumen Aethylgas und

*) Das rückständige Gas war Aethylwasserstoff, gebildet durch Zersetzung eines Theils des Zinkäthyls durch eine der Glasröhre oder dem Quecksilber anhängende und unmöglich vollständig zu entfernende Spur Feuchtigkeit. Der durch den Aethylwasserstoff erfüllte Raum mufs offenbar genau doppelt so grofs sein, als der des Zinkäthyls, aus welchem das erstere Gas entstand. Das beobachtete und corrigirte Volum des Zinkäthyldampfs (57,46 CC.) war also um $\frac{2,78}{2}$ = 1,39 CC. zu grofs, und das wahre, durch 0,3103 Grm. Zinkäthyldampf erfüllte Volum ist somit, wie oben angegeben, 56,07 CC.

1 Volum Zinkdampf, welche auf 2 Volume condensirt sind; denn wollten wir annehmen, 1 Atom Zink erfülle im dampfförmigen Zustand denselben Raum wie 1 Atom Wasserstoffgas, so hätten wir hier die anomale Erscheinung, dafs sich gleiche Volume zweier Gase unter Condensation mit einander verbinden. Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Zinkäthyldampfs liefert uns den ersten Anhaltspunkt bezüglich der Raumerfüllung durch die Dämpfe der Metalle, welche mit dem Zink in Eine Gruppe gehören. Es wurde bisher angenommen, dafs von diesen Metallen 1 Atom denselben Raum im Dampfzustand erfüllt, wie 1 Atom Wasserstoffgas, aber die für das Zinkäthyl festgestellte Raumerfüllung entspricht dieser Annahme keineswegs.

Obgleich das Zinkäthyl mit sehr energischen Verwandtschaften begabt ist, welche es fast an die Spitze der electropositiven Substanzen stellen, scheint es doch nicht fähig zu sein, wahre chemische Verbindungen mit electronegativen Elementen einzugehen; wo es chemisch einwirkt, geschieht dieses durch Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft, bei welchen seine beiden Bestandtheile sich von einander trennen. Werden einige Tropfen Zinkäthyl, zur Vermeidung von Entzündung mit Aether verdünnt, in ein mit trockener atmosphärischer Luft gefülltes und mit Quecksilber abgesperrtes Eudiometer gebracht, so tritt eine rasche Absorption von Sauerstoff ein, unter Bildung einer weifsen amorphen Masse, welche Zink, Aethyl und Sauerstoff enthält. Diese Reaction, welche auch dem Zinkmethyl und dem Zinkamyl zukommt, liefs mich vermuthen, dafs diese Körper, wie Kakodyl, sich direct mit Sauerstoff verbinden *), aber die unten mitgetheilten Untersuchungen über die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Zinkäthyl zeigen, dafs dieses nicht der Fall ist, sofern

---

*) Diese Annalen LXXXV, 353.

der weifse Körper Zink-Aethylat ist, und kein metallhaltiges organisches Radical im eigentlichen Sinne des Worts enthält.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl. — Wenn Zinkäthyl mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung kommt, so entzündet es sich sogleich und verbrennt mit einer glänzenden blauen grüngesäumten Flamme, unter Entwickelung dichter Dämpfe von Zinkoxyd; ein in diese Flamme gehaltener kalter Körper überzieht sich bald mit einem schwarzen Ueberzug von metallischem Zink, der von einem weifsen Saum von Zinkoxyd umgeben ist. Bei einer solchen raschen Einwirkung von Sauerstoff erstreckt sich dieselbe auf alle Elemente des Zinkäthyls, und die Producte sind Zinkoxyd, Wasser und Kohlensäure. Wird hingegen das Zinkäthyl in ein mit trockener Kohlensäure gefülltes Gefäfs gebracht und in eine Kältemischung getaucht, so kann Sauerstoff langsam zugeleitet werden, ohne dafs Entzündung erfolgt. Zuerst geht die Einwirkung des Sauerstoffs rasch und unter Bildung weifser Dämpfe vor sich, welche sich an dem Boden des Gefäfses zu einem weifsen Pulver verdichten; aber die Einwirkung wird bald viel schwächer, indem sich eine feste Kruste an der Oberfläche des Zinkäthyls bildet, welche den Zutritt von Sauerstoff zu diesem verhindert; selbst nach Wochen ist auf diese Art die Oxydation nur unvollständig eingetreten. Während derselben scheidet sich aus der Flüssigkeit eine kleine Menge einer schwarzen, fein zertheiltem Zink ähnlich sehenden Substanz aus; die Quantität derselben war zu gering, als dafs ich bezüglich ihrer chemischen Natur zu bestimmten Resultaten hätte gelangen können.

Da bei dieser Weise der Oxydation von reinem Zinkäthyl sich keine Resultate erhalten liefsen, aus welchen die Art der Einwirkung sich mit Bestimmtheit hätte ersehen lassen, so wendete ich ein anderes Verfahren an. Zinkäthyl wurde mit etwa seinem dreifachen Volum an wasserfreiem Aether

gemischt, und wie bei den vorhergehenden Versuchen Sauerstoff langsam zutreten gelassen. Zuerst ging die Einwirkung dieses Gases sehr rasch vor sich, und war, wie bei der Anwendung von reinem Zinkäthyl, von der Bildung weifser Dämpfe begleitet; diese hörte indessen bald auf, und ein weifser Niederschlag begann nun sich abzuscheiden. Durch häufiges Schütteln des Gefäfses liefs sich die Bildung einer Kruste an der Oberfläche der Flüssigkeit verhindern, und so ging die Oxydation, wenn auch langsam, doch stetig ihren Gang, und war nach vier Tagen vollständig. Während der letzten Zeit der Oxydation, nachdem die Bildung weifser Dämpfe aufgehört hatte, entwickelte sich eine beträchtliche Menge eines entzündlichen Gases von allen Eigenschaften des Aethylwasserstoffs. Als die Oxydation vollständig zu sein schien, wurde der Strom von trockenem Sauerstoff durch einen von atmosphärischer Luft ersetzt, und dieser noch weitere zwei Tage unterhalten, bis aller Aether verflüchtigt war. Das in dem Gefäfs hinterbliebene feste Product wurde dann in einem wohlverschlossenen Glase unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Es bildete eine weifse poröse, leichte und zerreibliche amorphe Masse von schwachem, aber eigenthümlichem und angenehmem ätherartigem Geruch. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfs zeigte es keine Veränderung, bis die Temperatur auf 90° gestiegen war, wo aber eine plötzliche und fast explosionsartige Entwickelung flüchtiger Stoffe eintrat und ein schmutzig - gelber fester Rückstand hinterblieb, welcher ohne weitere Veränderung bis zu 150° erhitzt werden konnte, bei noch stärkerem Erhitzen aber, noch unter dem Rothglühen, eine reichliche Menge eines mit blauer Flamme brennenden Gases entwickelte. — Das weifse Oxydationsproduct wurde nach zwölfstündigem Verweilen im luftleeren Raume über Schwefelsäure analysirt und ergab folgende Resultate :

I. 0,6285 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5840 Grm. Kohlensäure und 0,3027 Grm. Wasser.

II. 1,1257 Grm. gaben ebenso 1,0534 Grm. Kohlensäure und 0,5363 Grm. Wasser.

III. 0,9635 Grm. gaben nach dem Auflösen in verdünnter Salzsäure, Fällen in der Siedehitze mittelst kohlensauren Natrons, und Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlags 0,5040 Grm. Zinkoxyd.

IV. 1,1205 Grm. gaben nach dem Befeuchten mit Wasser und allmäligem Erhitzen bis zum Glühen bei Luftzutritt 0,5849 Grm. Zinkoxyd.

Diese Resultate entsprechen folgenden Procentgehalten :

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
C	25,34	25,52			25,43
H	5,35	5,29			5,32
ZnO	—	—	52,58	52,20	52,39
O	—	—	—	—	16,86
					100,00.

Diese Zahlen passen zu keiner wahrscheinlichen Formel, und es geht aus ihnen hervor, dafs das weifse Oxydationsproduct des Zinkäthyls ein Gemenge ist. Es verdient indessen Beachtung, dafs das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff nach Aequivalenten dem in dem Aethyl vorhandenen sehr nahe entspricht (die Analyse I gab auf 4 Aeq. Kohlenstoff 5,06, die Analyse II auf 4 Aeq. Kohlenstoff 4,98 Aeq. Wasserstoff).

Da diese Substanz sowohl in Aether als in wasserfreiem Alkohol kaum löslich ist und durch Wasser sowohl als durch Erhitzen zersetzt wird, so erschien es kaum möglich, die näheren Bestandtheile dieses Gemenges von einander zu trennen, und ich suchte defshalb, in anderer Weise über ihre chemische Natur Aufschlufs zu erhalten. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dafs Wasser auf diese Substanz heftig einwirkte;

die feste Substanz wurde vorübergehend gelb gefärbt; ein eigenthümlicher, dem bei Lösung des Jods in einer Aetzkalilösung auftretenden ähnlicher Geruch machte sich bemerkbar, und das Wasser wurde alkoholhaltig, denn bei Behandlung mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure ergab es den characteristischen Geruch des Essigäthers. Nachdem die feste Substanz mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen und im leeren Raum getrocknet worden war, ergab sie beim Glühen mit Kupferoxyd nur noch eine Spur Kohlensäure und erwies sie sich als reines Zinkoxyd. Dieses Verhalten sprach sehr dafür, dafs das Oxydationsproduct des Zinkäthyls zum grofsen Theil aus Zink-Aethylat ZnO, C_4H_5O besteht.

Um noch bestimmteren Aufschlufs über die Veränderung zu erhalten, welche dieses Oxydationsproduct bei Einwirkung von Wasser erleidet, wurde ein Theil desselben Präparats, welches die oben angegebenen analytischen Resultate ergab, mit Wasser gesättigt und im leeren Raume über Schwefelsäure gelassen, bis sein Gewicht constant blieb. Bei der nachherigen Analyse ergab der Rückstand folgende Zahlen :

V. 0,6336 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,1393 Grm. Kohlensäure und 0,1412 Grm. Wasser.

VI. 0,6678 Grm. gaben bei vorsichtigem Glühen bei Zutritt der Luft 0,4766 Grm. Zinkoxyd.

Diese Zahlen passen zu der Formel ZnO, HO, $C_4H_3O_3$ + 6 (ZnO, HO) wie aus folgender Vergleichung hervorgeht :

	Berechnet		Gefunden
C_4	24,00	6,04	5,99
H_{10}	10,00	2,51	2,48
7 ZnO	283,64	71,33	71,37
O_{10}	80,00	20,12	20,16
	397,64	100,00	100,00.

Obgleich der Gehalt an essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat gerade in diesem atomistischen Verhältnifs wahr-

scheinlich nur zufällig ist, beweist doch die Vergleichung dieser Resultate mit den unter I, II, III und IV erhaltenen, dafs die Einwirkung des Wassers auf das durch die Oxydation von Zinkäthyl entstehende Product in der Ersetzung von Aethyl durch Wasserstoff oder von Aether durch Wasser besteht, und es wird hierdurch die aus dem qualitativen Verhalten gezogene Schlufsfolgerung bestärkt, dafs dieses Product Zink-Aethylat enthält, welches ohne Zweifel durch Wasser in einer ganz ähnlichen Weise zersetzt wird, wie Kalium-Aethylat und Natrium-Aethylat :

$$\left.\begin{matrix} ZnO,\ C_4H_5O \\ 2\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5O,\ HO \\ ZnO,\ HO. \end{matrix}\right.$$

Betrachten wir die Art, in welcher die Oxydation des Zinkäthyls bewirkt wurde, und die Leichtigkeit, mit welcher Aether bei Gegenwart von freiem Sauerstoff zu Essigsäure wird, so kann kaum ein Zweifel darüber sein, dafs das Product dieser Oxydation aus einem Gemenge von Zink-Aethylat, essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat bestand :

$$C_4H_5O,\ ZnO$$
$$C_4H_3O_3,\ ZnO$$
$$HO,\ ZnO,$$

und dafs die folgenden Gleichungen die Bildung dieser Körper und die von Aethylwasserstoff, dessen Entwickelung in der letzten Zeit bei der Oxydation beobachtet wurde, erklären :

$$C_4H_5Zn + O_2 = C_4H_5O,\ ZnO$$
$$C_4H_5Zn + C_4H_5O + O_2 = ZnO,\ C_4H_3O_3 + C_4H_5,\ H + HO$$
$$C_4H_5O,\ ZnO + 2\ HO = ZnO,\ HO + C_4H_5O,\ HO.$$

Ich glaube, dafs die erste Einwirkung des Sauerstoffs durch die erste Gleichung ausgedrückt ist, und dafs diese Einwirkung so lange andauert, als die Dämpfe des Zinkäthyls sich in der Atmosphäre des Gefäfses verbreiten und den Sauerstoff fast eben so rasch, als er zutritt, auch absorbiren;

dafs aber von dem Zeitpunkt an, wo das Zinkäthyl aufhört Dämpfe zu bilden und wo sich die weifsen Nebel nicht mehr zeigen, die durch die zweite Gleichung ausgedrückte Einwirkung stattfindet, denn es liefs sich nachweisen, dafs von da an freier Sauerstoff und Aethylwasserstoff zusammen in dem Gefäfs waren; da es aber unwahrscheinlich ist, dafs Zinkoxydhydrat zusammen mit Zinkäthyl existiren könne, so ist wohl anzunehmen, dafs die durch die dritte Gleichung ausgedrückte Einwirkung erst stattfindet, wenn alles Zinkäthyl bereits oxydirt ist.

Nach den Analysen I, II, III und IV war die procentische Zusammensetzung des durch Oxydation des Zinkäthyls entstandenen Products :

Zink-Aethylat	68,28
Essigsaures Zinkoxyd	16,70
Zinkoxydhydrat	15,02
	100,00.

Die Resultate der einzelnen Analysen I, II, III und IV stimmen sehr nahe mit den Zahlen überein, welche einem Gemenge in diesen Verhältnissen entsprechen, wie aus der folgenden Vergleichung ersichtlich ist :

		Gefunden				
	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
C	25,52	25,52	25,30	—	—	25,43
H	5,27	5,29	5,35	—	—	5,32
Zn	52,47	—	—	52,58	52,20	52,39
O	16,74	—	—	—	—	16,86
	100,00					100,00.

Das Verhalten des Körpers, welcher durch Sättigen des Oxydationsproductes mit Wasser und nachheriges Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raume erhalten wurde, überzeugte mich jedoch, dafs dieses Product noch einen andern Bestandtheil, aufser basisch-essigsaurem Zinkoxyd, beigemischt

enthalten mufs, denn bei allmäligem Erhitzen auf 100° entwickelte sich ein eigenthümlicher ätherartiger Geruch und trat gelbe Färbung ein. Dieser Bestandtheil ist übrigens nur in geringer Menge zugegen und es gelang mir nicht, ihn zu isoliren; vielleicht ist er Aldehyd oder ein Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Essigsäure.

Das bemerkenswertheste Ergebnifs bei der Oxydation des Zinkäthyls ist die Bildung von Zink-Aethylat, nicht hinsichtlich dieser Verbindung selbst, sondern hinsichtlich der merkwürdigen Art, wie der Sauerstoff bei ihrer Bildung einwirkt. Dafs Aethyl, ein Körper welcher tief unten in der Reihe electropositiver Körper steht, sich in dieser Art bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses des so intensiv electropositiven Zinkäthyls mit Sauerstoff verbindet, ist so merkwürdig und unerwartet, dafs eine solche Anschauungsweise der Einwirkung des Sauerstoffs ganz unglaublich erschiene, wenn sie nicht noch durch weitere Beweise, als die bereits mitgetheilten, unterstützt würde; namentlich da die Bildung des Zink-Aethylats noch eine andere ebenso einfache Erklärung zuläfst, auf die Voraussetzung hin, dafs der in dem Zink-Aethylat enthaltene Aether von dem zur Verdünnung des Zinkäthyls angewendeten herrührt, und dafs der in dem Zinkäthyl enthaltene Kohlenwasserstoff entweder ganz unverändert entwickelt oder, wie gewöhnlich, zu Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas umgesetzt wird :

$$C_4H_5Zn + O + C_4H_5O = C_4H_5O,\ ZnO + C_4H_5.$$

Die Oxydation von reinem Zinkäthyl würde diese Frage entschieden haben, aber da es unmöglich ist, bei Anwendung desselben ein vollständig oxydirtes Product zu erhalten, liefs sich dieser Weg, zu einer Entscheidung zu gelangen, nicht einschlagen. Mit einer Lösung von Zinkäthyl in Benzol liefsen sich wohl die Versuche in dieser Richtung anstellen; da ich aber kein reines Benzol zu meiner Verfügung hatte und die

entsprechenden Einwirkungen des Jods, des Broms und des Schwefels auf Zinkäthyl den Schlüssel zu der Einwirkung des Sauerstoffs abgeben, verfolgte ich die Untersuchung nicht weiter in dieser Richtung.

Einwirkung des Jods auf Zinkäthyl. — Jod wirkt auf Zinkäthyl mit grofser Heftigkeit und selbst mit Entwickelung von Hitze und Licht ein, wenn einige Grains von jeder dieser Substanzen auf einmal zusammengebracht werden. Die Heftigkeit der Einwirkung läfst sich indessen in beliebiger Weise durch die Anwendung von Aether mäfsigen, in welchem man eine der Substanzen oder beide auflöst. Sind das Jod und die Lösung des Zinkäthyls in Aether unter 0° abgekühlt, so findet die Einwirkung ohne irgend eine Gasentwickelung statt; ist aber die Temperatur über 10°, so entwickelt sich gegen das Ende der Operation eine kleine Menge Gas. Um die Natur dieser Einwirkung zu ermitteln, wurde eine Portion Zinkäthyl in dem Aether aufgelöst, welcher mit dem ersteren aus dem (S. 31 ff. beschriebenen) kupfernen Apparat überdestillirt worden war, und in einem Glaskolben auf — 20° C. abgekühlt. Eine gesättigte Lösung von Jod in Aether, welche beide Substanzen sorgfältigst von Wasser befreit worden waren, wurde dann behutsam in kleinen Portionen und unter stetem Umschütteln zugesetzt, mit Beachtung, dafs die Temperatur niemals über 0° stieg. Mit dem Zusatz der Jodlösung wurde fortgefahren, bis die Heftigkeit der Einwirkung so weit nachgelassen hatte, dafs man nun festes Jod anwenden konnte, und dieses wurde dann feingepulvert zugesetzt, bis eine schwache Färbung der Flüssigkeit anzeigte, dafs das Jod bereits etwas im Ueberschusse vorhanden war. Die ätherische Flüssigkeit blieb während der ganzen Operation durchsichtig, und kein Gas entwickelte sich. Dafs die Einwirkung vollständig gewesen war, ging auch daraus hervor,

dafs die Flüssigkeit kein Aufbrausen mehr verursachte, wenn ein Tropfen von ihr mit Wasser zusammengebracht wurde.

Einen Theil der auf diese Art mit Jod gesättigten Lösung liefs ich im leeren Raume über Schwefelsäure verdunsten. Es blieb ein weifser krystallinischer Rückstand, und die Schwefelsäure erfüllte sich mit kleinen Krystallen von Jod; beim Oeffnen des Recipienten zeigte sich dieser mit Jodäthyldampf gefüllt. Der weifse krystallinische Rückstand wurde während einiger Stunden einem langsamen Strome von trockener Luft ausgesetzt, um ihn von dem noch anhängenden Jodäthyl zu befreien; beim Glühen mit Kupferoxyd gab er dann nur Spuren von Kohlensäure und Wasser, und er erwies sich als reines Jodzink. — Ein anderer Theil der Lösung wurde in einem Wasserbad der Destillation unterworfen, wo Aether und Jodäthyl übergingen; nach wiederholtem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren wurde eine erhebliche Menge reinen Jodäthyls erhalten, welches bei 72° C. kochte und bei der Analyse folgende Resultate ergab :

0,7253 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,2093 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_4	24,00	15,40	15,61
H_5	5,00	3,21	3,21
J	126,88	81,39	—
	155,88	100,00.	

Die Einwirkung des Jods auf Zinkäthyl läfst sich mithin ausdrücken durch die Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ JJ \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5J \\ ZnJ. \end{matrix}\right.$$

Dieses Resultat dient der Erklärung zur Unterstützung, welche oben für die Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl gegeben wurde, sofern ich hier die Bildung von Zink-

Aethylat annahm; aber zu weiterer Bestätigung ermittelte ich die Menge Jod, welche für die vollständige Zersetzung einer gewissen Quantität Zinkäthyl erforderlich ist. Das Gewicht des letzteren liefs sich nur annäherungsweise bestimmen, aus der Kenntnifs des Gewichts Jodäthyl, welches zur Darstellung des Zinkäthyls verwendet wurde. Von diesem Gewicht ausgehend und unter der Voraussetzung, dafs das Jodäthyl vollständig zu Zinkäthyl umgewandelt worden sei und bei dem Zusammenbringen des letzteren mit Jod kein Verlust stattgefunden habe, ergab sich, dafs 1 Atom Zinkäthyl 1,8 Atome Jod aufnimmt; dieses Resultat bestätigt offenbar die oben gegebene Gleichung, wenn wir berücksichtigen, dafs ohne Zweifel, wegen der nicht zu vermeidenden Verluste, die Quantität Zinkäthyl zu grofs angenommen worden war.

Einwirkung des Broms auf Zinkäthyl. — Die Einwirkung des Broms auf Zinkäthyl ist äufserst heftig und von gefährlichen Explosionen begleitet, selbst wenn eine ätherische Lösung von Brom zu einer verdünnten, auf — 15° abgekühlten ätherischen Lösung von Zinkäthyl gesetzt wird; aber die Einwirkung kann in geregelter Weise eingeleitet werden, indem man eine Brom enthaltende Röhre in einem mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl gefüllten Glasgefäfs aufhängt, so dafs der Bromdampf allmälig von der letzteren Lösung absorbirt wird, bis dieselbe gesättigt ist. Die Producte der Einwirkung sind Bromäthyl und Bromzink, also ganz entsprechend den bei Einwirkung von Jod auf Zinkäthyl sich bildenden.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ BrBr \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5Br \\ ZnBr. \end{matrix}\right.$$

Einwirkung des Chlors auf Zinkäthyl. — Zinkäthyl entzündet sich in einer Atmosphäre von Chlorgas freiwillig; Zink und Wasserstoff verbinden sich mit Chlor, und der

Kohlenstoff wird in Form von Rufs abgeschieden. Ich habe die Producte einer gemäfsigteren Einwirkung nicht untersucht, da es schwierig ist, das Zinkäthyl und das Chlor ohne eine allzu beträchtliche Temperaturerhöhung zusammen zu bringen. Doch kann man es nicht bezweifeln, dafs die gemäfsigtere Einwirkung von Chlor der von Brom analog sein würde und dafs dann Chloräthyl und Chlorzink entständen :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ ClCl \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C_4H_5Cl \\ ZnCl. \end{matrix}$$

Einwirkung des Schwefels auf Zinkäthyl. — Sorgfältig getrocknete Schwefelblumen wirken nur wenig auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ein, aber mäfsige Erwärmung reicht hin, eine lebhafte Einwirkung hervorzurufen, bei welcher der Schwefel allmälig verschwindet, während ein weifser flockiger Niederschlag sich ausscheidet, und ein starker Geruch nach Schwefeläthyl entwickelt wird. Das hauptsächlichste Product dieser Einwirkung ist die Verbindung von Schwefeläthyl und Schwefel-Zink (Zink-Mercaptid), welche sich in folgender Weise bildet :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ SS \end{matrix}\right\} = C_4H_5S + ZnS.$$

Es scheint sich auch etwas freies Schwefeläthyl zu bilden, entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ SS \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C_4H_5S \\ ZnS. \end{matrix}$$

Die Einwirkung des Schwefels auf Zinkäthyl zeigt sich sehr deutlich, wenn Röhren von vulcanisirtem Caoutchouc zur Verbindung einzelner Stücke des Apparats bei der Darstellung des Zinkäthyls angewendet werden. Solche Röhren, selbst wenn sie nur den durch Diffusion zu ihnen gelangenden Dämpfen des Zinkäthyls ausgesetzt sind, zeigen bald blasenförmige Erhöhungen, die beträchtlich anschwellen und

mit schwachen Explosionen zerplatzen, und diefs dauert fort, bis das Caoutchouc gänzlich zerstört ist.

Dieses bemerkenswerthe Verhalten des Zinkäthyls in Berührung mit den electronegativen Elementen mufs erheblichen Einflufs auf unsere Ansichten bezüglich des Zustands der Körper im Augenblick chemischer Veränderung ausüben; dieser Gegenstand ist in scharfsinniger Weise von Brodie*) behandelt worden, und die im Vorhergehenden mitgetheilten Vorgänge dienen den Ansichten dieses Forschers zur Unterstützung. Dieses Verhalten bestätigt auch die Ansichten, welche ich in einer früheren Abhandlung**) hinsichtlich der Constitution der metallhaltigen organischen Verbindungen aussprach. In den unorganischen Verbindungen des Zinks ist 1 Atom dieses Metalls mit 1 Atom des anderen Elements verbunden, und nur bei einem sehr unbeständigen Hyperoxyd, welches noch nicht isolirt wurde, zeigt sich eine Ausnahme von diesem Atomverhältnifs. Das Zink scheint somit nur Einen Punkt der chemischen Anziehung zu haben, und defshalb ist, ungeachtet der mächtigen Verwandtschaften seiner Verbindung mit Aethyl, jede Vereinigung mit einem zweiten Körper nothwendig mit dem Austreiben des Aethyls verbunden.

Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl. — Ich habe bereits früher angegeben***), dafs sich Wasser und Zinkäthyl augenblicklich zersetzen, unter Bildung von Zinkoxyd und Aethylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C_4H_5, H \\ ZnO. \end{matrix}$$

Ich benutzte in der That bereits diese Zersetzung zum Zweck der Analyse des Zinkäthyls, und ich brauche hier nur

*) Philosophical Transactions f. 1850, 789.

**) Diese Annalen LXXXV, 364.

***) Diese Annalen LXXXV, 360.

noch die Data mitzutheilen, aus welchen die Zusammensetzung des bei diesem Vorgang sich entwickelnden Gases folgt. Eine gewisse Menge Zinkäthyl wurde allmälig durch Wasser zersetzt, und das entweichende Gas aufgefangen. Es hatte alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aethylwasserstoffs, wie ich diesen früher beschrieben habe, und ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. Rauchende Schwefelsäure verminderte das Volum des Gases nicht.

II. Alkohol absorbirte ein gleiches Volum des Gases vollständig.

III. Eudiometrische Analyse :

Druck des angewendeten Gases	31,04
Druck nach Zusatz von Sauerstoff . . .	346,80
Druck nach der Verbrennung	268,92
Druck nach Absorption der Kohlensäure	207,11.

Diese Zahlen stimmen sehr mit denen überein, welche sich bei der Verbrennung von reinem Aethylwasserstoff ergeben müssen, von welchem Gas 1 Volum 3,5 Volume Sauerstoff verzehrt und 2 Volume Kohlensäure bildet.

Volum des brennbaren Gases		Volum des verzehrten Sauerstoffs		Volum der erzeugten Kohlensäure
31,04	:	108,65	:	61,81
1	:	3,5003	:	1,991.

Das Zinkäthyl wird in ähnlicher Weise durch wasserhaltige Säuren und durch die Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Schwefels zersetzt.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne meinem früheren Assistenten, Hrn. C. J. Juffnel für die Hülfe, die er mir bei mehreren der obigen Bestimmungen leistete, meinen Dank auszusprechen.

Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen; von *Demselben.*

Unter diesem Titel hat Löwig in dem LX. Band des Journals für practische Chemie, S. 348, einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er auf die ursprüngliche Entdeckung der organischen metallhaltigen Verbindungen im Allgemeinen Anspruch macht, und auf die der organischen Verbindungen von Antimon, Wismuth, Zinn und Blei ins Besondere. Ich würde diese Reclamation Löwig's mit Stillschweigen übergangen und den unparteilichen Geschichtschreibern der Chemie zur Würdigung überlassen haben, welche bereits die Arbeiten in diesem Gebiet nach ihrer chronologischen Reihenfolge geordnet haben, wenn nicht in Löwig's Darstellung der Sache und seiner Angabe der bezüglichen Daten der Vorwurf der Unredlichkeit gegen mich läge, und diesen mufs ich zurückweisen.

Nachdem Löwig die Untersuchungen über metallhaltige organische Verbindungen aufgezählt hat, welche bis zum November 1852 in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, beschuldigt er mich, dieselben absichtlich ignorirt zu haben, sofern ich ihrer in meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand nicht erwähnte. Er sagt: „Es ist schwer zu begreifen, wie Frankland angesichts dieser Thatsachen im Jahre 1853 drucken lassen konnte: In neuerer Zeit haben Löwig und Schweizer auf demselben Felde zu arbeiten begonnen, und die Bildung ähnlicher Verbindungen, welche Methyl und Amyl an der Stelle des Aethyls und Wismuth an der Stelle des Antimons enthalten, wahrscheinlich gemacht." Ich will auf eine weitere Beleuchtung dieser Citation nicht eingehen, sondern einfach hervorheben, dafs ich keineswegs eine Abhandlung über metallhaltige organische Verbindungen

in dem Jahre *1853* veröffentlichte. Die Abhandlung, welche Löwig meint und aus welcher er die obigen Worte auszieht, wurde im Frühjahr 1852 geschrieben, am 10. Mai 1852 der Royal Society eingereicht, am 17. Juni 1852 vor derselben gelesen und in den Philosophical Transactions für 1852 veröffentlicht. Es ist richtig, dafs diese Abhandlung in dem Märzheft 1853 dieser Annalen erschien, aber auch hier ist (Bd. LXXXV, S. 329) ausdrücklich angegeben : „Gelesen vor der Royal Society zu London am 17. Juni 1852." Unbegreiflich ist mir somit, wie Löwig diese Abhandlung als 1853 zuerst veröffentlicht betrachten und wie er erwarten konnte, dafs ich im Frühjahr 1852 mit seinen Versuchen über Stannäthyl bekannt sein sollte, die selbst der Züricher naturforschenden Gesellschaft erst im November dieses Jahres vorgelegt wurden. Löwig ist so wenig der erste Entdecker des Stannäthyls und seiner Verbindungen, dafs diese Substanzen sogar *zweimal* schon von ihm entdeckt wurden; einmal durch mich, und alsbald darauf durch Cahours und Riche.

Nach Zurückweisung dieses Vorwurfs, welchen Löwig mir hinsichtlich des Stannäthyls macht, gehe ich über zur Würdigung der Ansprüche, welche er auf die ursprüngliche Entdeckung, metallhaltige organische Verbindungen durch directe Einwirkung der Haloïdverbindungen organischer Radicale auf Metalle darzustellen, erhebt. Im Jahre 1849 veröffentlichte ich in diesen Annalen LXXI, 171 eine Abhandlung über die Isolirung des Aethyls, auf welche ich in demselben Hefte der Annalen eine vorläufige Notiz „über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten" folgen liefs. In dieser beschrieb ich die Darstellung und die hauptsächlichsten Eigenschaften von Zinkmethyl und Zinkäthyl, und legte die Zusammensetzung des ersteren dar, sowohl nach der Untersuchung der Zersetzungsproducte bei Einwirkung von Wasser, als auch durch directe Analyse.

Da diese Art, metallhaltige organische Verbindungen darzustellen, ein umfassendes Feld der Untersuchung eröffnete und die Darstellung einer ausgedehnten Reihe von Verbindungen fast mit Gewifsheit voraussehen liefs, so stellte ich zahlreiche vorläufige Versuche mit anderen Metallen an, namentlich mit Antimon, Arsen und Zinn, und ich überzeugte mich, dafs alle diese Metalle unter ähnlichen Umständen in organische Verbindungen eingehen. Indem ich die Verbindungen von Wasserstoff mit Metallen und Phosphor als die Repräsentanten der entsprechenden Verbindungen mit den Radicalen Methyl, Aethyl u. s. w. betrachtete, sagte ich die Existenz der folgenden Verbindungen voraus, unter welchen die damals bekannten mit einem Sternchen bezeichnet sind.

Wasserstoffreihe	Methylreihe	Aethylreihe	Butylreihe
ZnH AsH_2 SbH_x * PH_3*	$Zn(C_2H_3)$* $As(C_2H_3)_2$ $Sb(C_2H_3)_x$ $P(C_2H_3)_3$*	$Zn(C_4H_5)$* $As(C_4H_5)_2$ $Sb(C_4H_5)_x$ $P(C_4H_5)_3$	$Zn(C_6H_7)$ $As(C_6H_7)_2$ $Sb(C_6H_7)_x$ $P(C_6H_7)_3$

Valylreihe	Amylreihe	Phenylreihe
$Zn(C_8H_9)$ $As(C_8H_9)_2$ $Sb(C_8H_9)_x$ $P(C_8H_9)_3$	$Zn(C_{10}H_{11})$ $As(C_{10}H_{11})_2$ $Sb(C_{10}H_{11})_x$ $P(C_{10}H_{11})_3$	$Zn(C_{12}H_5)$ $As(C_{12}H_5)_2$ $Sb(C_{12}H_5)_x$ $P(C_{12}H_5)_3$

Man sieht, dafs diese Uebersicht einen grofsen Theil der metallhaltigen organischen Verbindungen enthält, welche seitdem entdeckt worden sind, und dafs sie für künftige Untersuchungen über diese Verbindungen eine Richtung abgiebt. Ich behielt mir, in der unter den Chemikern gewöhnlich anerkannten Form, die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes vor, und begann sofort mit den nöthigen Versuchen für die Darstellung dieser Verbindungen. Ich hatte in der Untersuchung des Stibäthyls (dessen Existenz in der obigen

Tabelle vorausgesagt war) bereits einige Fortschritte gemacht, als die erste Abhandlung von Löwig und Schweizer über diese Verbindung in den Schriften der Zürcher naturforschenden Gesellschaft erschien. Später wurde die Fortsetzung meiner Untersuchungen sehr verzögert durch mehrfachen Wechsel des Wohnorts, so dafs ich erst im Frühjahr 1852 eine vollständigere Geschichte der zinkhaltigen organischen Verbindungen geben konnte, zusammen mit der Beschreibung neuer metallhaltiger organischer Verbindungen, welche Zinn und Quecksilber enthalten. 1850 erschien eine zweite Abhandlung über Stibäthyl von Löwig und Schweizer über diesen Gegenstand, und darauf folgte die Veröffentlichung anderer Untersuchungen aus demselben Laboratorium, über Stibmethyl und Stibmethylium durch Landolt im April 1851 und October 1852, und über Stannäthyl durch Löwig, welche letztere Untersuchung der Zürcher naturforschenden Gesellschaft im November 1852 vorgelegt worden war.

Es ist bemerkenswerth, dafs in allen diesen Abhandlungen jede Erwähnung meiner früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand vermieden ist, obgleich Löwig wenigstens mit einer meiner Abhandlungen über metallhaltige organische Verbindungen bekannt sein mufste, da er angiebt, dafs ihn meine Abhandlung über die Isolirung des Aethyls (welche in diesen Annalen unmittelbar der über die metallhaltigen organischen Verbindungen vorausgeht) zur Untersuchung des Stibäthyls veranlafste. Es ist nicht leicht einzusehen, welcher Theil meiner Abhandlung über das Aethyl möglicherweise Löwig zu dieser Untersuchung veranlassen konnte, und man mufs wohl schliefsen, dafs es der folgende Aufsatz über Zinkmethyl und Zinkäthyl, welcher auch die Existenz des Stibäthyls voraussagte, gewesen war, der für Löwig den Anstofs zu seinen späteren Untersuchungen über

metallhaltige organische Verbindungen abgab — ein Aufsatz, welcher indefs von Löwig ganz ignorirt wurde.

Löwig nimmt indefs jetzt die Entdeckung, die erste metallhaltige organische Verbindung durch directe Einwirkung der Haloïdverbindungen von Aethyl auf Metalle dargestellt zu haben, schon für 1842 in Anspruch. Er sagt in seinem Aufsatz zur Geschichte der organischen Metallverbindungen: „Schon im Jahre 1842 suchte ich, veranlafst durch die Untersuchungen Bunsen's über das Kakodyl, *direct* eine demselben entsprechende Antimonverbindung durch Einwirkung von Chlor- und Bromäthyl auf Antimonkalium darzustellen. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, deren ich in der ersten Hälfte des zweiten Bandes meiner Chemie der organischen Verbindungen, welche im Jahre 1844, also 5 Jahre früher als Frankland seine Arbeiten veröffentlichte, in den Buchhandel kam, kurz unter dem Namen Antimonäthyl erwähnte. Meine Zeit war durch die Herausgabe dieses Werkes, welches mich bis 1848 beschäftigte, so sehr in Anspruch genommen, dafs ich zu der näheren Untersuchung dieser Verbindung nicht gelangen konnte."

Löwig führt die Stelle aus seiner „Chemie der organischen Verbindungen" nicht an, in welcher angegeben ist, was er *damals* über *Stibäthyl* wufste, und dafs dieses die einzige Mittheilung ist, welche er den Chemikern vor meinem Aufsatz über organische Verbindungen, welche Metalle enthalten, machte, so ist es von Wichtigkeit, hierauf näher einzugehen. Die fragliche Stelle steht S. 433 und ist mit kleinerer Schrift gedruckt, als eine gelegentliche Bemerkung in Beziehung auf Selenäthyl und Telluräthyl, deren Beschreibung in gröfserer Schrift unmittelbar folgt.

„Antimonäthyl (?) — Wird Antimonkalium (erhalten durch Glühen von Weinstein mit gleichen Theilen metallischem An-

timon) im fein gepulverten Zustande mit Chloräthyl oder Bromäthyl längere Zeit in Berührung gelassen, und wird dann die festgewordene Masse einer Destillation unterworfen, so geht bei ziemlich hoher Temperatur eine farblose Flüssigkeit über, welche schwerer ist als Wasser, einen unangenehmen Geruch besitzt, an der Luft stark raucht, *Wasser anzieht* und sich in eine halb durchsichtige zähe Masse verwandelt. Im Rückstande befindet sich viel Chlorkalium. Die rauchende Flüssigkeit ist leicht in Weingeist und Aether und auch in vielem Wasser ohne Trübung löslich. Wird zu der wässerigen Lösung Schwefelwasserstoff gesetzt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher einen unangenehmen, lang anhaltenden Geruch besitzt, *ähnlich dem Mercaptan*. Wird der Niederschlag auf dem Wasserbade getrocknet, so schwärzt er sich unter Zersetzung. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure kann er, ohne eine Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Feuererscheinung. Bei der trockenen Destillation entwickeln sich höchst unangenehm riechende Dämpfe, welche mit blauer Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure, verbrennen, und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten; als Rückstand bleibt Schwefelantimon. Der im luftleeren Raume getrocknete Körper enthält in 100 Theilen C 13,61 und H 2,81, ein Verhältnifs wie im Aethyl."

Löwig giebt an, dafs es die Entdeckung des Kakodyls war, welche ihn die directe Darstellung einer ähnlichen Verbindung durch die Einwirkung von Antimonkalium auf Bromäthyl versuchen liefs; aber es ist sehr schwer einzusehen, wie die damalige Kenntnifs über Kakodyl für Löwig's Versuche Veranlassung geben konnte. Denn obgleich wir *jetzt* wissen, dafs das Kakodyl Methyl enthält, vermuthete doch kein Chemiker im Jahre 1842 die rationelle Constitution jener Verbindung, und Löwig selbst deutete vier Jahre später bei

der Beschreibung des Kakodyls nicht einmal an, dafs dasselbe sich als eine Verbindung von Arsen und Methyl betrachten lasse. Im Gegentheil spricht er seine Meinung dahin deutlich aus *), das Kakodyl sei als dem *Glycyl* (C_6H_7) analog zu betrachten und bestehe aus einer Arsen- und Kohlenstoff-haltigen Atomgruppe einerseits und Wasserstoff andererseits, $\left.\begin{matrix}C_4\\As\end{matrix}\right\} H_6$. Aber unabhängig von diesen Betrachtungen ist es klar, dafs Löwig niemals sein problematisches Antimonäthyl und das Kakodyl für analoge Körper hielt; sonst würde er nicht das Rauchen des ersteren an der Luft für ein Anziehen von Wasser gehalten haben. Jeder, welcher die obige Stelle über Antimonäthyl liest, wird beurtheilen können, ob Löwig diesen Körper als eine dem Kakodyl analoge Substanz betrachtete, oder als sich den Haloïdverbindungen des Aethyls anschliefsend, mit welchen damals Selenäthyl und Telluräthyl zusammengestellt wurden. Er machte auch keine Analyse von jener Verbindung, sondern *vermuthete* nur, sie sei Antimonäthyl, denn seine Verbrennung der im leeren Raume getrockneten Schwefelverbindung bewies nur, dafs die letztere Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, wie das Aethyl, enthalte. Diese Thatsache bewies in keiner Weise, dafs die analysirte Substanz eine metallhaltige organische Verbindung sei, in dem Sinne wie jetzt die Chemiker diese Bezeichnung auffassen, da, dem Zustand des chemischen Wissens jener Zeit gemäfs, Löwig's Beschreibung der Schwefelverbindung so gedeutet werden mufste, dieselbe sei ein Sulfantimonit oder Sulfantimoniat von Schwefeläthyl. Die jetzt bekannte Verbindung des Stibäthyls mit Schwefel enthält einen mehr als doppelt so grofsen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als Löwig in der oben besprochenen Verbindung gefunden hatte.

---

*) Chemie der organischen Verbindungen II, 259 (1846).

Obgleich die spätere Entdeckung der Verbindungen von Methyl und Aethyl mit Zink wenig Zweifel liefs, dafs der problematische Körper, welchen Löwig als Antimonäthyl mit einem Fragezeichen angeführt hatte, Stibäthyl enthielt, so liegt doch nicht der geringste Beweis dafür vor, dafs dieser Chemiker ihn anders als eine dem Schwefeläthyl und Selenäthyl analoge Verbindung betrachtet habe. Es ist gewifs, dafs er weder die Geneigtheit dieses Körpers, sich mit electronegativen Elementen zu verbinden, noch seine freiwillige Entzündung muthmafste; kurz, Antimonäthyl, betrachtet als eine mit den Haloïdverbindungen des Aethyls analoge Substanz, bot so wenig Interesse, dafs Löwig es nicht der Mühe werth hielt, seine Existenz genauer festzustellen; *sieben Jahre* liefs er verstreichen, ohne den Versuch zu wiederholen, und es war erst nach dem Erscheinen meines Aufsatzes über Zinkmethyl und Zinkäthyl, in welchem die Existenz des Stibäthyls vorausgesagt wurde, dafs Löwig auf diesen Gegenstand zurückkam.

Wenn es auch unter den Chemikern nicht gerade als verbindlich (*courteous*) betrachtet wird, in die Reihe der Forschungen, welche ein anderer eben eröffnete, einzutreten, aufser um die Genauigkeit der Versuche oder der daraus gezogenen Schlufsfolgerungen zu prüfen, so bin ich doch weit entfernt, aus diesem Grunde eine Klage zu erheben; ich freute mich, dafs die Erndte des neuen Feldes von Untersuchungen viel rascher gewonnen werde, als wenn ich allein damit beschäftigt geblieben wäre. Es hat sich hinlänglich herausgestellt, welche Vortheile der Wissenschaft von dem durch Löwig eingeschlagenen Wege erwachsen sind, denn unsere Kenntnifs der metallhaltigen organischen Verbindungen ist in rascher Folge mit den schätzbarsten Untersuchungen aus seinem Laboratorium bereichert worden, mit Untersuchungen, welche die Wissenschaft gegen Löwig, seine

Mitarbeiter und Schüler zu grofsem Dank verpflichten. Diese Verpflichtung wäre schwerlich gröfser geworden, gelänge es ihm, mir den kleinen Antheil an Verdienst abwendig zu machen, welcher mit der Entdeckung der directen Bildung metallhaltiger organischer Verbindungen und des Stannmethyls, Stannäthyls und Stannamyls verbunden ist. *Suum cuique.*

Ueber zwei neue Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen und unorganischen Verbindungen;

von *Maxwell Simpson.*

(Hierzu die Figuren 6 bis 13 auf Tafel II.)

Als ich vor einiger Zeit beschäftigt war, die Constitution verschiedener interessanter Nitroverbindungen zu untersuchen, wurde ich in meiner Arbeit durch die Schwierigkeiten aufgehalten, welche sich mir bei Bestimmung ihres Stickstoffgehalts entgegenstellten. Wegen der eigenthümlichen Constitution dieser Körper konnte ich Natronkalk mit Sicherheit hierzu nicht anwenden. Ich nahm daher zu Liebig's qualitativer Methode meine Zuflucht, die mich jedoch ganz im Stiche liefs, weil diese Verbindungen wegen ihres merkwürdig grofsen Kohlenstoffgehalts sich mit Kupferoxyd nicht vollkommen verbrennen lassen. Dumas' und Bunsen's Methode habe ich nicht versucht, weil offenbar dieselbe Quelle der Unsicherheit in ihnen liegt.

In der Absicht, diese Schwierigkeiten zu heben und zugleich einem Mangel abzuhelfen, den man in der organischen Chemie lange gefühlt hat, suchte ich nach einer neuen Me-

thode zur Bestimmung des Stickstoffs, und bin so glücklich gewesen, eine solche aufzufinden, die zugleich leicht auszuführen, genau und in ihrer Anwendung allgemein ist.

Ich zweifle nicht, dafs das zu beschreibende Verfahren zur Analyse fast aller stickstoffhaltiger Verbindungen, sowohl organischer als unorganischer, anwendbar gefunden werden wird. Die erste, eine vergleichende Methode, läfst sich bei der Analyse derjenigen Körper gebrauchen, die im Verhältnifs zum Kohlenstoff sehr viel Stickstoff enthalten. Körper, worin 1 Aeq. Stickstoff auf 10 oder 15 Aeq. Kohlenstoff kommt, können danach mit Sicherheit analysirt werden. Die zweite, eine absolute Methode, läfst sich zur Analyse fast aller Substanzen anwenden, mögen sie viel oder wenig Stickstoff enthalten.

Vergleichende Methode.

Diese Methode beruht auf demselben Princip wie die von Liebig. Die organische Substanz wird verbrannt und die sich entwickelnden Gase, nämlich Kohlensäure und Stickstoff, in einer graduirten Röhre über Quecksilber gesammelt. Man bestimmt ihr relatives Verhältnifs durch Absorption der ersteren mittelst Aetzkali. Die Verbrennung geschieht jedoch mit Quecksilberoxyd statt des Kupferoxyds. Die Anwendung des ersteren macht es nöthig, eine grofse Menge metallisches Kupfer in den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs zu bringen, um dadurch den freien Sauerstoff absorbiren zu lassen, der sonst mit in die graduirte Glocke treten und die Analyse ungenau machen würde.

Eine Explosion hat man nicht zu fürchten, da der Sauerstoff in dem Verbrennungsrohre stark mit Quecksilberdampf verdünnt ist. Bei dieser Methode ist natürlich erforderlich, wie bei der von Liebig, dafs der Kohlenstoffgehalt der zur Analyse bestimmten Substanz zuvor bestimmt werde.

Der gute Erfolg derselben ist davon abhängig, dafs alle dabei angewandten Substanzen nicht nur frei von Stickstoff, sondern auch von solchen Körpern sind, welche Kohlensäure absorbiren, wie Kali, Baryt u. s. w. Da nun der rothe Präcipitat des Handels häufig mit Salpetersäure verunreinigt ist, so mufs man sich das Quecksilberoxyd zu dem Processe eigens selbst bereiten. Diefs geschieht am besten auf folgende Art :

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird mit überschüssiger Aetzkalilauge versetzt (ein Ueberschufs ist nöthig, um die Präcipitation von Oxychlorid zu verhüten) und der entstandene Niederschlag durch Abgiefsen so lange gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit aufhört, rothes Lackmuspapier zu bläuen. Darnach wird er in eine Abdampfschale gebracht, das Flüssige mit einer Pipette hinweggenommen und tropfenweise eine Auflösung von Phosphorsäure hinzugesetzt, bis die feuchte Masse eine deutlich saure Reaction annimmt und dieselbe auch nach dem Umrühren behält. Zuletzt wird der Niederschlag getrocknet, ziemlich stark erhitzt und in einem wohlverstopften Glase zum Gebrauch aufbewahrt. Der Zusatz von Phosphorsäure verhütet mit Sicherheit die Gegenwart freien Kalis. Es ist rathsam, sich dieselbe durch Verbrennung von ein wenig Phosphor unter einer Glasglocke zu breiten.

Ich beschreibe nun den Procefs im Einzelnen.

Man schmilzt ein nahe 32 Zoll langes Verbrennungsrohr von hartem und ziemlich dickem Böhmischem Glase an einem Ende zu. Alsdann bringt man eine Quantität von 8 oder 9 Grm. chlorsaures Kali, welches zuvor geschmolzen und gepulvert ist, hinein und biegt das Rohr etwa 3 Zoll über demselben in einem stumpfen Winkel, wie es Fig. 6 darstellt. Ein Pfropf von frisch geglühtem Asbest wird bis an diesen Winkel eingetrieben. Er mufs ziemlich genau einpassen,

doch aber den Durchgang von Gas gestatten. Der Zwischenraum zwischen dem chlorsauren Kali und dem Asbest ist für das Aufblähen des erstern beim Erhitzen berechnet. Zunächst werden alsdann 2 Grm. Quecksilberoxyd eingebracht und hierauf ein zweiter Asbestpfropf eingeschoben. Man wiegt ein Decigramm der zur Analyse bestimmten Substanz ab und mischt genau mit 4½ Grm. Quecksilberoxyd und 1½ Grm. Kupferoxyd*).

Das Kupferoxyd dient blofs zur Verdünnung des Gemisches und um mangelhaftes Mischen zu ersetzen, da die obige Quantität von Quecksilberoxyd zur vollkommenen Verbrennung eines Decigramms organischer Substanz an und für sich genügen würde. Diese Mischung bringt man in das Rohr, und zwar so, dafs sie eine Lage von 6 bis 7 Zoll Länge bildet. Jetzt führt man einen Asbestpfropf hinein und dann einen zweiten, der von dem ersten ungefähr 2 Zoll entfernt ist, so dafs zwischen beiden ein leerer Raum bleibt, wie Fig. 6 zeigt. Eine zweite Mischung mit organischer Substanz wird bereitet aus 3 Grm. Quecksilberoxyd, 1 Grm. Kupferoxyd und 0,07 Grm. Substanz, welche man auch auf die Weise in das Rohr bringt, dafs sie etwa 4 Zoll einnimmt. Endlich trägt man eine Quantität feinzertheiltes metallisches Kupfer, ungefähr 8 bis 10 Grm., in den vordern Theil des Rohrs, indem man dasselbe von der Mischung durch ein wenig Asbest ge-

*) Ich möchte die Anwendung eines Gemenges von gleichen Theilen Kupferoxyd und Quecksilberoxyd zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit, im Kohlenstoffeisen, im Eiweifs und in andern schwerverbrennlichen Substanzen sehr empfehlen. Liebig's Apparat zur organischen Analyse kann ohne Aenderung gebraucht werden. Die Bestimmung des Wasserstoffs mufs jedoch aufgegeben werden, da sich Quecksilberdampf im Chlorcalciumrohr verdichten und dessen Gewicht vermehren würde.

trennt hält und zu einer dünnen Lage von 6 bis 7 Zoll Länge ausbreitet *).

Das so gefüllte Rohr wird vorn etwa 2 bis 3 Zoll lang ausgezogen und mittelst Caoutchouc ein Gasleitungsrohr von der in Fig. 7 angegebenen Gestalt daran befestigt.

Zwei Verbrennungsöfen werden jetzt so zusammengestellt, dafs sie mit einander einen stumpfen Winkel machen, wie Fig. 8 zeigt. Ein alter Ofen kann hierzu vortrefflich zugerichtet werden, indem man denselben, etwa 12 Zoll vom Ende, quer durchschneidet. Man legt das Rohr so auf die Oefen, dafs es aus dem vordern einen Zoll weit hervorragt, wie die Zeichnung zeigt. Diefs ist zur Erhaltung des Caoutchoucschlusses nöthig, da der enge Theil des Rohrs, mit welchem das Rohr in Berührung steht, während der Verbrennung durch die darin stattfindende Condensation einer grofsen Menge Quecksilberdampf stark erhitzt wird.

Das Gasleitungsrohr wird nun in eine Wanne unter Quecksilber getaucht und das chlorsaure Kali vorsichtig erhitzt, so dafs eine rasche, doch nicht tumultuarische Gasentwickelung entsteht. Hat der Durchgang des Gases eine Zeit lang stattgefunden, so ist es räthlich, das ungemischte Quecksilberoxyd gelinde zu erhitzen, damit auch hier etwas Sauerstoff frei wird, welcher die mechanisch in den Zwischenräumen zurückgehaltene atmosphärische Luft vollständiger austreibt. Ist das chlorsaure Salz beinahe erschöpft, so bringt man das Rohr vom zugeschmolzenen Ende bis zur Biegung zum Rothglühen und erhält es in dieser Temperatur während des ganzen Processes, um damit das Zurückdestilliren von Zer-

*) Das Kupfer bereitet man am besten durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff. Geschieht diefs bei einer niedrigen Temperatur, so erhält man das Metall in sehr feiner Zertheilung, vortrefflich geeignet zur Absorption von Sauerstoffgas.

setzungsproducten beim Erhitzen der organischen Mischung zu verhüten.

Nachdem die atmosphärische Luft so vollständig aus dem Rohr ausgetrieben und durch Sauerstoff ersetzt ist, schreitet man zunächst zur Verbrennung der Mischung Nr. 2. Man läfst die gasigen Producte durch das Quecksilber in die Luft entweichen, ohne sie zu sammeln. Der Grund hiervon wird später auseinandergesetzt werden. Die Verbrennung geschieht auf folgende Art.

Der leere Raum, welcher an beiden Enden durch einen eisernen Schirm geschützt werden mufs, damit sich die Hitze den organischen Mischungen nicht mittheile, wird zuerst erhitzt, nachher das metallische Kupfer. Letzteres bringt man schnell zum vollen Rothglühen, und sobald sich in Folge der Absorption von Sauerstoff durch das Kupfer ein Steigen des Quecksilbers in dem Leitungsrohr bemerkbar macht, erhitzt man eine geringe Menge der Mischung Nr. 2; indem man mit dem vorderen Theile beginnt und das Uebrige durch einen Schirm schützt. Man schreitet mit der Verbrennung der ganzen Mischung fort, indem man den Schirm allmälig zurückschiebt und so jedesmal nur eine kleine Menge derselben dem Feuer aussetzt. Der leere Raum sowohl als das Kupfer müssen während der ganzen Verbrennung im vollen Rothglühen bleiben, ersterer defshalb, damit beim Erhitzen der Mischung Nr. 2 keine Zersetzungsproducte nach Nr. 1 zurückdestilliren, die von der ursprünglichen Substanz im Verhältnifs ihres Kohlenstoffs und Stickstoffs abweichen könnten.

Man hat so durch Verbrennung der vorderen Mischung den Sauerstoff aus dem Theile des Verbrennungsrohrs, welcher vor dem metallischen Kupfer liegt, so wie aus dem Leitungsrohr vertrieben (der Sauerstoff hinter dem Kupfer schadet dem Processe nicht, da er das rothglühende Metall nicht

passiren kann) und durch ein Gasgemenge von derselben Zusammensetzung ersetzt, wie das, welches durch Verbrennung der hinteren Mischung entstehen wird. Da sich das Rohr jetzt in dem geeigneten Zustande befindet, so kann man das Feuer auf die Mischung Nr. 1 (Fig. 6) wirken lassen und die gasigen Producte sammeln. Diefs geschieht folgendermafsen.

Ein Eudiometer wird mit Quecksilber gefüllt und nach sorgfältiger Entfernung aller Luftblasen umgekehrt unter das Quecksilber in der Wanne getaucht. Sobald die Gasentwickelung von der Mischung Nr. 2 aufgehört, bringt man das Gasleitungsrohr unter das Eudiometer. Vor der Füllung des Eudiometers ist es nöthig, die innere Fläche mit einem Tropfen Wasser zu befeuchten, damit das hernach in demselben zu sammelnde Gas mit Feuchtigkeit gesättigt ist, eine zur genauen Messung desselben erforderliche Bedingung. Ein gewöhnliches Bunsen'sches Eudiometer wird dem Zwecke gut entsprechen, es mufs nur weit genug sein. Das von mir angewandte Rohr war 550 Millimeter lang, hatte einen inneren Durchmesser von 21 Millimeter und einen Inhalt von etwa 200 Cubikcentimeter. Dieses fand ich vollkommen ausreichend, um die Producte der Verbrennung von einem Decigramm Substanz aufzunehmen. Es ist natürlich nicht nöthig, dasselbe mit Platindrähten zu versehen. In Betreff der Methode, ein Eudiometer herzustellen und zu graduiren, mufs ich auf das Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, S. 1053 verweisen.

Nachdem das Eudiometer über das Gasleitungsrohr gebracht worden, beginnt man die Verbrennung von Nr. 1, die so geleitet wird, dafs sie einen langsamen, aber ununterbrochenen Gasstrom liefert. Nach Beendigung derselben erhitzt man das ungemischte Quecksilberoxyd in der Biegung des Verbrennungsrohrs, damit der sich entwickelnde Sauerstoff

die letzten Portionen von Gas in das Eudiometer treibe. Ist die Operation zu Ende, so transportirt man das Eudiometer in eine Quecksilberwanne mit Glaswänden.

Nach Verlauf von 6 bis 7 Stunden liest man das Volum des Gases ab und macht die geeignete Correction für Temperatur und Feuchtigkeit. Mit Sicherheit läfst sich nicht früher eine Beobachtung anstellen, weil sowohl das Gas als die Quecksilbersäule im Eudiometer (welche nachher mit einer kalten Barometersäule verglichen werden mufs) während der Verbrennung eine hohe Temperatur annehmen, da sie dem Ofen so nahe sind. Man führt nun ein Kalikügelchen, an einem Platindraht befestigt und mit Wasser befeuchtet, in das Eudiometer. Das Kalihydrat mufs aufser seinem basischem Wasser so viel Krystallisationswasser als möglich enthalten *).

Ist die Absorption der Kohlensäure vollendet und der zurückbleibende Stickstoff vollkommen trocken, so zieht man die Kugel heraus und macht eine zweite Ablesung. Diese, corrigirt für Temperatur und Druck, giebt den Stickstoff und die Differenz zwischen demselben und der ersten die Kohlensäure.

Die Vortheile dieser Methode sind folgende :

1) Die vollständige Verbrennung der organischen Substanz ist gesichert, da sie in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas vor sich geht.

2) Die Bildung aller Oxydationsstufen des Stickstoffs ist verhütet durch den glühenden Quecksilberdampf, womit das Rohr während der Verbrennung gefüllt ist.

3) Man ist durch die Art der Analyse in Stand gesetzt, fast die ganze Menge des durch die Verbrennung der hinteren Mischung entstehenden Gases zu sammeln, so dafs Koh-

---

*) Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, S. 1063.

lenstoff und Stickstoff fast quantitativ bestimmt werden können. Zwar bleibt bei Beendigung der Verbrennung eine kleine Menge Gas in dem Leitungsrohr, welches durch den Sauerstoff nicht in das Eudiometer getrieben werden kann, aber diefs wird compensirt dadurch, dafs das Leitungsrohr mit Gas von der vorderen Mischung gefüllt war, als die Verbrennung der hinteren begann, welches natürlich in das Eudiometer getrieben wurde.

Ich werde nun die Resultate der Analysen geben, welche ausgeführt wurden, um die Genauigkeit dieser Methode zu beweisen. Die angewandten Substanzen waren alle aus der Merck'schen Fabrik in Darmstadt bezogen und sehr rein.

Harnsäure.

	Beobachtetes Volum	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über dem in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Vol. d. gem. Gase $CO_2 + N$ (feucht)	471,05	17,3°	117,0mm	743,3mm	270,94
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	219,54	17,2°	363,4 „	742,4 „	78,27

	Verhältnifs des Volums	Gewichtsprocente
Theorie	2,5 C : 1,000 N	33,33 N
Experiment	2,5 „ : 1,015 „	33,85 „

Caffeïn I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über dem in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Vol. d. gem. Gase $CO_2 + N$ (feucht)	489,28	18,5°	103,7mm	740,0mm	284,32
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	183,62	18,5°	403,1 „	738,3 „	57,64

	Verhältnifs des Volums	Gewichtsprocente
Theorie	4 C : 1,000 N	28,86 N
Experiment	4 „ : 1,017 „	29,36 „

Caffeïn II.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über dem in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Vol. d. gem. Gase CO_2+N (feucht)	406,98	19,1°	149,3mm	743,2mm	219,65
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	141,95	18,7°	411,4 „	745,8 „	44,42

	Verhältnifs des Volums	Gewichtsprocente
Theorie	4 C : 1,000 N	28,86 N
Experiment	4 „ : 1,014 „	29,26 „

Asparagin.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über dem in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Vol d. gem. Gase CO_2+N (feucht)	347,15	18,9°	194,7mm	743,2mm	172,82
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	110,49	19,5°	407,9 „	741,4 „	34,58

	Verhältnifs des Volums	Gewichtsprocente
Theorie	4 C : 1,000 N	21,21 N
Experiment	4 „ : 1,0007 „	21,22 „

Hippursäure.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über dem in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Vol. d. gem. Gase CO_2+N (feucht)	423,24	19,4°	124,4mm	736,7mm	235,35
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	54,7	19,4°	485,4 „	736,3 „	12,81

	Verhältnifs des Volums	Gewichtsprocente
Theorie	18 C : 1,000 N	7,82 N
Experiment	18 „ : 1,036 „	8,10 „

Chinin.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über dem in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Vol. d. gem. Gase $CO_2 + N$ (feucht)	441,18	17,5°	112,9mm	739,7mm	253,78
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	55,9	18,4°	493,4 „	741,9 „	13,01

Nach Laurent's Formel		Verhältnifs des Volums	Gewichtsprocente
$C_{38}H_{22}N_2O_4$	Theorie	19 C : 1,000 N	9,03 N
	Experiment	19 „ : 1,027 „	9,27 „

Die eben beschriebene Methode ist nicht blofs leicht auszuführen, sondern gewährt dabei auch eine hinreichende Genauigkeit. In der That läfst sich gröfsere Genauigkeit durch Dumas' absolute Methode nicht erreichen, bei welcher 3 bis 6 Decigramm Substanz angewendet werden müssen und wobei man alle Beschwerlichkeit des Trocknens und genauen Wiegens zu bestehen hat *).

Wie man sieht, liegt der Fehler bei allen diesen Analysen in derselben Richtung und kann mit völliger Sicherheit bei den erhaltenen Resultaten in Rechnung gezogen werden.

Quellen der Ungenauigkeit sind :

1) Dem Quecksilberoxyde im Verbrennungsrohre hängt mit grofser Hartnäckigkeit Luft an, welche selbst durch verlängertes Durchleiten von Gas nicht gänzlich entfernt werden kann. Nach der Art der Analyse ist es jedoch blofs die der hintern, nur 6 Grm. betragenden, Mischung anhängende Luft, welche ins Eudiometer tritt und die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt.

2) Nach dem Princip der Methode hängt die Genauigkeit der Resultate von der Correctheit der Kohlenstoffbestimmung ab.

---

*) Handbuch der analyt. Chemie von Rose, II, 814.

3) Es ist unmöglich, die Kalikugel in das Eudiometer einzuführen, ohne zugleich etwas Luft mit einzulassen.

Sucht man gröfsere Genauigkeit, als diese Methode gewährt, oder soll ein stickstoffarmer Körper analysirt werden, so mufs man die folgende Methode anwenden, welche alle diese Fehlerquellen ausschliefst.

Absolute Methode.

Sie beruht auf demselben Princip, wie die von Dumas. Ein bekanntes Gewicht der zur Analyse bestimmten Substanz wird in einem Rohre verbrannt, aus welchem vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäure ausgetrieben ist, und die gasigen Producte werden über Quecksilber in einem Gefäfse gesammelt, welches Aetzkalilauge enthält. Alle Kohlensäure wird absorbirt und nur der Stickstoff bleibt zurück. Das Volum des letzteren wird hernach bestimmt und sein Gewicht berechnet.

Um die in diesem Processe nöthige Kohlensäure zu erhalten, habe ich immer kohlensaures Manganoxydul statt des zweifach-kohlensauren Natrons oder des kohlensauren Kupferoxyds angewendet, welche bei Processen dieser Art gewöhnlich gebraucht werden, und zwar weil jenes mehr Kohlensäure und, wie ich glaube, weniger Wasser enthält, als diese Substanzen. Es läfst sich vortheilhaft aus dem unreinen Manganchlorür darstellen, welches in den meisten Laboratorien bei Bereitung von Chlor in grofser Menge abfällt. Diefs wird zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst, filtrirt und allmälig mit kohlensaurem Natron versetzt, bis alles Eisen niedergeschlagen ist. Man filtrirt dann wieder und fügt einen Ueberschufs an kohlensaurem Natron zu, welches alles Mangan als kohlensaures Salz niederschlägt. Der Niederschlag wird durch Abgiefsen gut gewaschen, im Wasserbade ge-

trocknet und in einem gut verstopften Glase zum Gebrauche aufbewahrt.

Wie bei der vorigen, so wird auch bei dieser Methode Quecksilberoxyd zur Verbrennung benutzt und mufs auf dieselbe Weise dargestellt werden. Ich will jetzt eine specielle Beschreibung des Processes geben.

Man wählt ein Verbrennungsrohr von hartem Glase, 2½ bis 3 Fufs lang, mit ziemlich starken Wänden und schmilzt es an einem Ende zu. Dann mischt man in einem Mörser 12 Grm. kohlensaures Manganoxydul genau mit 2 Grm. Quecksilberoxyd und bringt das Gemenge in das Rohr (Fig. 9). Durch den Zusatz des Oxyds wird die mögliche Bildung von Kohlenoxyd verhütet, herrührend von organischen Substanzen im Mangan oder von andern Ursachen. Einen Zoll weit von dem kohlensauren Salze bringt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest ein, so dafs, wenn das Rohr horizontal liegt, für den Durchgang von Gas ein Kanal bleibt. Eine Quantität der zur Analyse bestimmten Substanz, die zuvor gepulvert und im Wasserbade so lange getrocknet ist, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert, wird noch warm in eine kleine, durch einen Kork verschliefsbare Glasröhre gefüllt und mit dieser gewogen. Man giefst alsdann ungefähr 5 bis 6 Decigramm davon behutsam in einen gut glasirten Mörser aus und wiegt das Rohr wieder; die Differenz der beiden Wägungen giebt genau die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz. Man mischt sofort in einem andern Mörser genau etwas frisch geglühtes Kupferoxyd und Quecksilberoxyd, im Verhältnifs von 2 zu 2½ Theilen, trocknet die Mischung in einer Abdampfschale und wiegt so viel davon ab, dafs 4½ Grm. auf jedes Decigramm der zu verbrennenden Substanz kommen. Sechs Decigramm erfordern demnach 27 Grm. der gemischten Oxyde. Diefs giebt genug Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung irgend einer organischen Substanz.

Die Oxyde werden danach in den Mörser gethan, welcher die zur Analyse bestimmte Substanz enthält, genau damit gemischt, und ohne Verlust in das Verbrennungsrohr eingetragen, in welches zuvor etwa 1 Grm. Quecksilberoxyd eingeschüttet war.

Der Mörser wird noch mit ein wenig reinem Kupferoxyd und etwas von der Mischung ausgespült und alles gleichfalls in das Rohr eingefüllt. Man setzt dann einen Asbestpfropf vor, ungefähr 10 bis 11 Zoll von dem ersten, so dafs bei horizontaler Lage des Rohrs die organische Substanz keine zu dicke Lage bildet. Der Asbest mufs jede Partikel der an den Wänden des Rohrs befindlichen organischen Substanz hinwegnehmen. Man bringt nun eine Quantität reines Kupferoxyd ein, hinreichend, um einen Raum von 2 bis 3 Zoll im Rohre auszufüllen, dann einen andern Asbestpfropf und endlich etwa 12 bis 15 Grm. fein zertheiltes metallisches Kupfer, eben so bereitet, wie bei der vorhergehenden Methode. Das Kupfer mufs etwa 7 bis 8 Zoll des Rohrs einnehmen. Dieses wird nun ausgezogen und durch Caoutchouc mit einem Gasleitungsrohr verbunden, von derselben Gröfse und Gestalt, wie oben angegeben, nur mit dem Unterschiede, dafs das Ende, welches unter Quecksilber getaucht wird, statt eines spitzen einen rechten Winkel bildet.

Durch Klopfen des Rohrs auf einem Tische wird der Inhalt desselben hinreichend zusammengerüttelt, um den sich entwickelnden Gasen von einem Ende zum andern Durchgang zu gewähren.

Das so zubereitete Rohr wird in den Verbrennungsofen gelegt, so dafs es mit dem weiten Theile einen Zoll darüber hinausreicht (Fig. 10). Das Gasleitungsrohr taucht man unter das Quecksilber in der Wanne und befestigt es in dieser Lage durch einen hölzernen Halter. Alsdann wird ein Schirm über das Rohr gestellt, etwa 1½ bis 2 Zoll von dem zuge-

schmolzenen Ende entfernt. Ueber den so abgesonderten Theil legt man nur einige Minuten lang glühende Kohlen, bis die Kohlensäure die darin enthaltene atmosphärische Luft ausgetrieben hat, bringt dieselben dann auf die andere Seite des Schirms, und erhitzt langsam weiter fortschreitend den ganzen vorderen Theil des kohlensauren Manganoxyduls. Gleichzeitig mufs das metallische Kupfer und das ungemischte Kupferoxyd im vorderen Theile des Rohrs zum Rothglühen gebracht werden. Die die organische Substanz enthaltende Mischung ist dabei durch einen Schirm vor der Hitze geschützt. Indem die Kohlensäure über das rothglühende Kupfer und Kupferoxyd hinwegstreicht, nimmt sie jede Spur mechanisch anhängender atmosphärischer Luft mit hinweg.

Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, führt man das Ende des Gasleitungsrohrs, ohne dasselbe über die Oberfläche des Quecksilbers zu heben, in den Fig. 10 dargestellten Gasapparat, der zuvor sorgfältig mit Quecksilber gefüllt worden, mit Ausnahme des oberen Theils, welcher 16 oder 17 Cubikcentimeter concentrirte Kalilauge enthält, und erhitzt dann die organische Mischung. Während der ganzen Verbrennung mufs der Theil des Rohrs vor dem Schirm, wo das erschöpfte Mangansalz liegt, rothglühend erhalten werden.

Ehe ich weiter gehe, wird es nöthig sein, eine genaue Beschreibung dieses Gasapparats und seiner Construction zu geben, besonders da ich ihn einer ausgedehnten Anwendung für fähig halte. Man verschafft sich ein Glasgefäfs von der in Fig. 11 angegebenen Gestalt, welches ungefähr 200 Cubikcentimeter fafst; der obere Theil desselben darf nicht mehr als 7 bis 8 Millimeter äufseren Durchmesser haben. Ein Rohr von dickem vulkanisirtem Caoutchouc, $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, wird einen halben Zoll lang über die Spitze gezogen, an die es genau anschliefsen mufs, und mit einer seidenen Schnur gehörig festgebunden, so dafs 1 Zoll desselben über dem

Apparat bleibt. Ein Glasstab, einen halben Zoll lang, an den Enden abgeschliffen und von demselben Durchmesser, wie das Caoutchoucrohr, wird in demselben hinabgedrückt, bis er das Glasgefäfs berührt. In den oberen Theil des Rohrs setzt man dann ein Stück einer Thermometerröhre, gleichfalls von demselben Durchmesser, wie das Caoutchouc, und mit feiner Haaröffnung, welche, wie Fig. 10 zeigt, gebogen ist, so tief ein, dafs zwischen dem Glasstabe, dem gebogenen Rohre und dem Gasgefäfse kein Zwischenraum bleibt, und befestigt sie darin gehörig mit einer seidenen Schnur. Zuletzt wird eine Seidenschnur auch um den Theil des Caoutchoucs gelegt, wo der feste Glasstab sich befindet. Vor dem Gebrauch des Apparats müssen die Fugen probirt werden, indem man denselben theilweise mit Quecksilber füllt, die Oeffnung unter Quecksilber taucht und beobachtet, ob das Niveau desselben constant bleibt.

Haben sich die Fugen als dicht erwiesen, so wird der Apparat mit Quecksilber und Kalilauge gefüllt, das Gasleitungsrohr unten eingefügt und das Feuer bis an die organische Mischung auf oben beschriebene Weise ausgedehnt. Man unterhält einen langsamen, aber ununterbrochenen Gasstrom, indem man den Schirm allmälig weiter rückt und so immer nur eine kleine Menge der Mischung der Wirkung des Feuers aussetzt.

Ist die Verbrennung zu Ende, so wird das noch unzersetzte kohlensaure Manganoxydul am verschlossenen Ende des Rohrs erhitzt und damit jede Spur von Stickstoff in den Gasapparat getrieben. Wenn die Gasblasen, welche in die Lauge treten, völlig absorbirt werden, so ist die Operation zu Ende und das Leitungsrohr kann vom Apparate entfernt werden. Während der ganzen Verbrennung mufs das metallische Kupfer im vorderen Theile des Verbrennungsrohrs in vollem Rothglühen erhalten werden.

Hat man so allen bei der Verbrennung der organischen Substanz freigewordenen Stickstoff gesammelt, so ist die nächste Aufgabe, denselben zur Messung in ein Eudiometer überzutragen. Diefs geschieht auf folgende Art.

Ein Rohr, von der in Fig. 12 gegebenen Gestalt, welches bei *A* verdickt worden und dessen Durchmesser hier beträchtlich vermindert ist, wird mittelst eines durchbohrten Korks unter dem Quecksilber fest in den Tubulus des Gasgefäfses eingepafst, wobei man Sorge trägt, dafs nicht zugleich mit dem Korke Luft eintritt. Diefs wird am besten durch Anfeuchten desselben mit Aetzsublimat vor dem Hineinstecken vermieden. Jetzt wird Quecksilber in das Rohr gegossen, bis sein Niveau beträchtlich höher ist, als im Gasgefäfse. Der ganze Apparat wird dann aus dem Quecksilber genommen, in eine Quecksilberwanne mit Glaswänden gebracht und dort ein bis zwei Stunden gelassen, damit die Absorption der Kohlensäure vollständig vor sich gehe. Inzwischen füllt man ein Eudiometer, ähnlich dem in dem vorigen Processe angewandten, welches jedoch nicht so lang zu sein braucht, sorgfältig mit Quecksilber, nachdem es zuvor mit einem Tropfen Wasser befeuchtet ist, und kehrt es unter dem Quecksilber in der Wanne um. Das Ende des mit dem Gasapparate verbundenen Rohrs wird jetzt unter diefs Eudiometer gebracht, die mittlere Schnur von dem Caoutchouc weggenommen und Quecksilber in das aufrechtstehende Rohr gegossen, Fig. 13. Auf diese Weise wird das Gas allmälig in das Eudiometer getrieben. Wenn es fast ganz übergetrieben ist, so mufs das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilauge in dem gebogenen Rohre über dem Caoutschouc bemerkbar wird, worauf dann der Apparat entfernt werden kann. Man hat besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, dafs das Quecksilber beim Eingiefsen keine Luftblasen in den Apparat mit niederreifst. Diefs wird am besten dadurch

vermieden, dafs man das aufrechtstehende Rohr vor dem Ablösen der Schnur mit Quecksilber füllt, alle Blasen mit einem Kupferdraht entfernt, und nachher, wenn die Schnur losgemacht ist, so viel Quecksilber nachschüttet, als Gas ausgetrieben wird, so dafs man das Rohr fast immer voll erhält. Diefs ist leicht geschehen, wenn die Caoutchoucverbindung so beschaffen ist, so dafs sie das Gas nicht ohne beträchtlichen Widerstand durchläfst.

Man hat nun genau die im Gasapparate enthalten gewesene Quantität Gas in das Eudiometer transportirt. Freilich war beim Anfang der Ueberführung des Stickstoffs das Haarrohr voll Luft, die natürlich mit in das Eudiometer getrieben wurde, diefs wird jedoch genau durch ein gleiches Maafs von Stickstoff compensirt, welcher nämlich bei dem Auseinandernehmen des Apparats in dem Haarrohr zurückbleibt. Mittelst dieses Apparats und mit Anwendung einer sehr geringen Menge Quecksilber sind wir folglich im Stande, das Gas nicht nur vollständig in das Eudiometer zu bringen, sondern es auch gänzlich von der Kalilauge zu trennen, die durch die Tension ihres Dampfs sonst die exacte Messung des Gases beeinträchtigen würde.

Das Gasvolum wird jetzt abgelesen und für Temperatur und Wasserdampf gehörig corrigirt. Die wirkliche Zahl der Cubikcentimeter, welche es einnimmt, und sein Gewicht werden nachher durch Rechnung bestimmt.

Die Vortheile dieser Methode sind folgende :

1) Wie in dem vorigen Processe ist die völlige Verbrennung des organischen Körpers gesichert und die Bildung aller Oxydationsstufen des Stickstoffs vermieden.

2) Durch Anwendung des von mir beschriebenen Apparats ist die Genauigkeit der Gasmessung über Quecksilber gesichert, während bei ähnlichen Processen der Stickstoff bisher immer über Wasser gemessen wurde.

3) Sie ist anwendbar bei fast allen stickstoffhaltigen Verbindungen, mögen sie viel oder wenig Kohlenstoff oder Stickstoff enthalten, und ganz unabhängig von dem Zustande, in welchem das letztere Element sich befindet, als Ammoniak, Amidogen oder in Verbindung mit Sauerstoff.

4) Der Procefs ist sehr leicht ausführbar, erfordert nur wenige Stunden zu seiner Vollendung und schliefst auffallend wenige Fehlerquellen ein.

Ich will jetzt die Resultate der Analysen geben, welche ausgeführt wurden, um ihre Genauigkeit zu prüfen.

Narcotin.

Angewandte Substanz 0,5756 Grm.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über d. in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 760mm Druck
Vol. des Stickstoffs (feucht)	71,67	21,0°	211,2mm	745,2mm	44,97 =

15,793 Cubikcentimeter, welche wiegen 0,01989 Grm. = 3,45 pC. Stickstoff.

	Procent Theorie	Liebig	Regnault 1.	Regnault 2.	Hofmann
C_{46}	64,61	64,09	64,01	64,50	64,53
H_{25}	5,85	5,50	5,96	5,97	6,21
N	3,31	2,51	3,46	3,52	3,30
O_{14}	26,23		26,57	26,01	25,96
	100,00.				

Morphin.

Angewandte Substanz 0,5562 Grm.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über d. in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 760mm Druck
Vol. des Stickstoffs (feucht)	94,1	23,2°	186,7mm	744,3mm	60,97 =

21,412 Cubikcentimeter, welche wiegen 0,026979 Grm. = 4,852 pC. Stickstoff.

	Procent Theorie	Liebig	Regnault 1.	Regnault 2.	Will	Dumas
C_{34}	71,57	72,34	72,87	72,41	72,50	72,02
H_{19}	6,66	6,366	6,86	6,84	—	7,06
N	4,91	4,995	5,01	5,01	6,72	5,53
O_6	16,86	16,299	15,26	15,74	—	14,84
	100,00.					

Die Formel $C_{35}H_{20}NO_6$ giebt 4,80 pC. Stickstoff.

Codeïn.

Angewandte Substanz 0,5517 Grm.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über d. in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 760mm Druck
Vol. des Stickstoffs (feucht)	88,04	20,7°	197,3mm	745,6mm	56,88 =

19,976 Cubikcentimeter, welche wiegen 0,02517 Grm. = 4,56 pC. Stickstoff.

	Procent Theorie	Regnault 1.	Regnault 2.	Gerhardt
C_{36}	72,24	74,32	73,94	73,30
H_{21}	7,02	7,19	7,23	7,19
N	4,67	4,89	4,86	4,89
O_6	16,07	13,60	13,94	14,62.

Diese Formel, von Gerhardt gegeben, ist neuerdings von Anderson bestätigt *).

Nicotin.

Um es wasserfrei zu erhalten, erhitzte ich dasselbe in einem Oelbad auf 140° C. und hielt es in dieser Temperatur länger als eine Stunde, während ein Strom von trockenem Wasserstoffgas hindurch strich.

*) Diese Annalen LXXVII, 341.

Eine geringe Modification des Processes ist nöthig, um ihn für die Analyse von Flüssigkeiten anwendbar zu machen. Das Mangansalz wird in das Verbrennungsrohr gebracht und darauf wie gewöhnlich ein Asbestpfropf. Ein zweiter Pfropf kommt nun ungefähr 3 Zoll von dem ersten, so. dafs zwischen beiden ein leerer Raum bleibt. Alsdann macht man sich eine Glaskugel mit langem Halse und Haarröhrchenöffnung und wiegt dieselbe. Sie wird mit Ausnahme des Halses ganz mit der zu analysirenden Flüssigkeit gefüllt, zugeschmolzen und wieder gewogen. Zunächst bringt man nun etwas Kupferoxyd in das Rohr, dann die Kugel mit abgebrochenem Halse und endlich noch mehr Kupferoxyd, bis der Hals halb bedeckt ist. Alsdann wird eine Mischung aus 15 Theilen Kupferoxyd und 10 Thln. Quecksilberoxyd gemacht, wovon man so viel abwiegt, dafs auf jeden Decigramm des zur Analyse bestimmten Fluidums 8 Grm. kommen, und bringt dieselbe in das Rohr, das davon auf 8 bis 10 Zoll gefüllt wird. Etwas ungemischtes Kupferoxyd wird hinzugefügt, hinreichend, um eine Lage von 3 Zoll Länge auszufüllen. Das Uebrige des Rohrs wird wie zuvor gefüllt. Es wird nun in den Ofen gelegt und das Mangansalz wie gewöhnlich erhitzt, wobei man die Glaskugel während des Durchgangs des Gases ganz kalt hält. Zunächst wird das metallische Kupfer und das Kupferoxyd erhitzt; das Feuer wird dann auf die Mischung ausgedehnt, wovon man eine kleine Quantität erhitzt, während man zugleich eine rothglühende Kohle in die Nähe der Kugel bringt. Allmälig verbreitet man das Feuer rückwärts bis zu der Kugel, die so zu erhitzen ist, dafs sich eine langsame aber constante Gasentwickelung einstellt. Der übrige Procefs wird wie zuvor ausgeführt.

Wenn eine sehr flüchtige Flüssigkeit analysirt werden soll, so ist es rathsam, zum Erhitzen des Mangansalzes eine Retorte anzuwenden.

Angewandte Substanz 0,3312 Grm.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über d. in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 760mm Druck
Vol. des Stickstoffs (feucht)	170,51	19,7°	112,0mm	744,9mm	128,38 =

45,087 Cubikcentimeter, welche wiegen 0,056809 Grm. = 17,15 pC. Stickstoff.

	Procent Theorie	Barral	Melsens
C_{10}	73,17	73,33	74,3
H_8	9,76	9,42	8,8
N	17,07	17,04	17,3.

Die Formel $C_{10}H_7N$ giebt 17,28 pC. Stickstoff..

Salpetersaures Kali.

Bei dieser Analyse gebrauchte ich ein kürzeres Verbrennungsrohr und weniger Mangansalz. 0,5033 Grm. des salpetersauren Salzes, welches zuvor wasserfrei gemacht worden, wurden abgewogen und zur Sicherung einer vollständigen Zersetzung in einem Mörser mit 1½ Grm. vollkommen trockenem zweifach-schwefelsaurem Kali gemischt. Alsdann wurden 12 Grm. einer Mischung aus gleichen Theilen Kupferoxyd und Quecksilberoxyd hinzugefügt und das Ganze gut zusammengerieben. Diese Mischung kam in das Rohr. Uebrigens wurde die Analyse wie zuvor angegeben ausgeführt.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über d. in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 760mm Druck
Vol. des Stickstoffs (feucht)	200,17	22,3	84,6mm	743,2mm	154,89 =

54,397 Cubikcentimeter, welche wiegen 0,0685402 Grm. = 13,62 pC. Theorie = 13,83 pC.

Chlorammonium.

Bei dieser Analyse wurde gleichfalls ein kürzeres Rohr und weniger Mangansalz angewendet.

Angewandte Substanz 0,3101 Grm.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Höhe d. Quecks. über d. in d. Wanne	Barom.	Corrig. Vol. bei 0° C. u. 760mm Druck
Vol. des Stickstoffs (feucht)	228,37	22,7°	56,5mm	744,8mm	184,51 =

64,799 Cubikcentimeter, welche wiegen 0,08164 Grm. = 26,32 pC. Stickstoff. Theorie = 26,21 pC.

Diese Analysen lassen wenig zu wünschen übrig. Ich glaube jedoch, dafs durch eine sehr geringe Modification des Processes Resultate von fast absoluter Genauigkeit erhalten werden können. Statt das Verbrennungsrohr zuzuschmelzen, zieht man dasselbe hinten aus und macht es an einer Stelle so fein, dafs es leicht mit dem Löthrohr zugeschmolzen werden kann.

Diefs Ende verbindet man mittelst eines Caoutchoucrohrs mit einer kleinen Retorte, welche chlorsaures Kali enthält, und füllt das Rohr genau wie früher. Jetzt wird es auch vorn ausgezogen und ein enges Gasleitungsrohr von 30 Zoll Länge daran befestigt. Dann wird es auf den Ofen gelegt, das Ende des Leitungsrohrs unter Quecksilber getaucht und das chlorsaure Kali mittelst einer Lampe eine Viertelstunde lang erhitzt. Nach dieser Zeit nimmt man die Lampe weg, erhitzt eine kleine Quantität des metallischen Kupfers in dem vordern Theile des Verbrennungsrohrs und unterhält die Hitze, bis die Höhe des Quecksilbers in dem Gasleitungsrohr nahezu mit der Barometerhöhe übereinstimmt. Es ist keineswegs eine hohe Temperatur nöthig, um das Kupfer zur Absorption des Sauerstoffs zu veranlassen, und eine solche mufs vermieden werden. Sobald das Quecksilber aufgehört hat in dem Gasleitungsrohre zu steigen, werden die Kohlen von dem Kupfer entfernt; wenn es fast kalt ist, so erhitzt man das chlorsaure Kali nochmals eine Viertelstunde lang und hinterher eine frische Quantität Kupfer, wie zuvor. Ist das Quecksilber

vier- bis sechsmalige Behandlung war meistens hierzu hinreichend.

Einer Lösung von kohlensaurem Kali zog ich eine ätzende Lauge vom specifischen Gewichte 1,07 zur ferneren Reinigung vor. Von derselben wurde ebenfalls ein dem Theeröle gleiches Volum angewandt. Sie nahm nach öfterem Schütteln mit dem Oele eine gelbe Färbung an. Die gelb gewordene Kalilauge wurde nach einiger Zeit durch andere ersetzt. Sehr selten war es nothwendig, diese Behandlung noch ferner zu wiederholen; denn schon die zweite Lauge veränderte meistens nach längerem Stehen mit dem Theeröle die Farbe nicht. Um das etwa gelöste oder suspendirte Alkali zu entfernen, folgte hierauf noch eine Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, deren letzte Reste durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt wurden.

Durch diese Behandlung erhielt ich das anfangs gelbbraune Theeröl wasserklar; es hatte fast gänzlich den dem Steinkohlentheer eigenthümlichen Geruch verloren. Es war jedoch noch nicht rein; denn als ich es zum Trocknen mit reinem Chlorcalcium in Berührung brachte, wurde die vorhin wasserklare Flüssigkeit durch Abscheidung eines tief violettbraunen Körpers ganz undurchsichtig. Da die Trübung nach längerer Zeit sich nicht zu Boden setzte, so unterwarf ich die Flüssigkeit einer Destillation. Das übergehende Liquidum war wasserhell und hatte einen angenehm ätherischen Geruch; in dem Destillirkolben blieb ein schwarzer, theerartig riechender Syrup. Das Destillat wurde nochmals mit Chlorcalcium in Berührung gebracht; dasselbe blieb nunmehr vollkommen farblos.

Das auf diese Weise gereinigte Theeröl wurde fractionirt destillirt und die Destillation in der Weise ausgeführt, dafs die Vorlage um je 2,5 Grad gewechselt wurde. Nach einer sechsmaligen Destillation der ganzen Masse, deren Siedepunkt

von 78 bis 160° stieg, zeigte dieselbe drei Maxima, deren erstes zwischen 80 bis 85°, deren zweites zwischen 107½ bis 112½° und deren drittes bei 137½ bis 142½° lag. Dieses Resultat ist sehr nahe mit dem übereinstimmend, welches Mansfield durch eine zehnmalige fractionirte Destillation erhielt. Er fand nämlich die gröfsten Mengen der Flüssigkeit übergehend zwischen 60 bis 70°, 80 bis 85°, 110 bis 115°, 140 bis 145° und 170 bis 175°.

Man nimmt an, dafs diesen durch wiederholte fractionirte Destillation hervortretenden Maximis die Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{n-6} entsprechen. Das Benzol ist mit Bestimmtheit nachgewiesen von A. W. Hofmann *), welcher die Reaction von Anilin gegen unterchlorigsauren Kalk dazu benutzte, und die von Nicholson **) ausgeführte Analyse des von Mansfield dargestellten Benzols constatirte dessen identische Zusammensetzung mit dem aus der Benzoësäure dargestellten. Aus dem bei 110° übergehenden Kohlenwasserstoffe hat Wilson ***) Toluidin und Metoluidin dargestellt. Die Gegenwart der übrigen Kohlenwasserstoffe derselben Reihe, wie Xylol, Cumol und Cymol, ist weder durch Reactionen, noch durch Analysen bestätigt. Um die Existenz der erwähnten Körper in dem leichten Steinkohlentheeröle mit Bestimmtheit festzustellen, wurde diese Arbeit ursprünglich unternommen. Allein nur das Benzol, welches ich durch Erkalten erstarren machte, konnte von einem constanten Siedepunkte (fast 81°) erhalten werden. Die Siedepunkte der Flüssigkeiten dagegen, welche bei 107½ bis 112½° und bei 137½ bis 142½° übergegangen waren, zeigten keine grofse Beständigkeit. Dieser geringe Erfolg der fractionirten

---

*) Diese Annalen LV, 200.

**) Ebendaselbst LXIX, 173.

***) Ebendaselbst LXXVII, 216.

Destillation liefs mich daher die Untersuchung in dieser Richtung aufgeben.

Ohne die Kohlenwasserstoffe einer Elementaranalyse unterworfen zu haben, wurden sie daher durch Eintragen in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure in die betreffenden Nitroverbindungen übergeführt, und zwar benutzte ich für die Darstellung des Nitrobenzols die zwischen 80 bis 85°, für die des Nitrotoluols die zwischen 110 bis 112½° und für die des Nitrocumols die zwischen 145 bis 150° übergegangene Flüssigkeit. — Die überschüssige Salpetersäure wurde durch mehrmaliges Waschen mit Wasser so viel als möglich von den erhaltenen Nitroverbindungen entfernt, und diese dann der reducirenden Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak unterworfen.

Zur Darstellung der Naphthionsäure und der Thionaphtamsäure schreibt Piria vor, 200 Grm. Nitronaphtalin mit einem Kilogramm einer Lösung schwefligsauren Ammoniaks vom specifischen Gewicht 1,26 zu versetzen und das Ganze einige Zeit im mäfsigen Sieden zu erhalten. Durch Anwendung von schwefligsaurem Ammoniak und Weingeist in denselben Verhältnissen zum Nitrobenzol suchte ich dessen Reduction auszuführen. Die entstehenden Derivate sind jedoch in wässerigem Weingeist sehr leicht löslich und defshalb schwer aus demselben zu krystallisiren. Ferner macht es die Löslichkeit des schwefligsauren Ammoniaks in wässerigem Alkohol unmöglich, die Krystalle der Derivate von denen dieses reducirenden Körpers zu trennen. Diese Mifsstände wurden durch folgendes Verfahren beseitigt. Ich brachte 80 Grm. des auf die angegebene Weise dargestellten Nitrobenzols mit 340 Grm. trockenen schwefligsauren Ammoniaks und einem Liter absoluten Alkohols in einen geräumigen Kolben, dem Gemenge fügte ich einiges festes kohlensaures Ammoniak zu und erhitzte das Ganze im Wasserbade zum Sieden. Der Kolben war mit einem Liebig'-

schen Kühlapparate in Verbindung gebracht. Nach einem acht- bis zehnstündigen Sieden war die Reduction beendet. Man erkennt diefs leicht daran, dafs eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird.

Der erwähnte Zusatz von kohlensaurem Ammoniak ist ganz wesentlich für das Gelingen des Vorganges; denn ohne dasselbe nimmt die Flüssigkeit bald eine saure Reaction an, das entstehende Derivat wird unter Entwickelung von schwefliger Säure wieder zersetzt und bei der Concentration der alkoholischen Lösung erhält man nichts weiter als einen braunen Theer. Das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt sich mit den Alkoholdämpfen. Man mufs daher das Destillat von Zeit zu Zeit zurückgiefsen, und zwar vor dem Eintritte der sauren Reaction. Eine Versäumnifs dieser Vorsichtsmafsregel ist schon daran zu erkennen, dafs die Flüssigkeit, welche, so lange sie alkalisch ist, ruhig siedet, beim Eintritte der sauren Reaction ein stürmisches, stofsweises Aufwallen zeigt.

Wenn die Reduction beendet ist, läfst man die Flüssigkeit erkalten. Nach 24 bis 48 Stunden hat sich alles schwefligsaure Ammoniak aus dem Alkohol abgeschieden. Man filtrirt und dampft das neutral reagirende Filtrat langsam zur öligen Consistenz ein. Auch hierbei mufs man durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak die Flüssigkeit alkalisch halten. Versäumt man diefs, so erhält man fast nur Krystalle von schwefligsaurem Ammoniak.

Die so erhaltene braunrothe ölige Flüssigkeit scheidet nach 48 Stunden zwei Arten von Krystallen aus, die bei Weitem gröfsere Menge in feinen weichen Blättchen, die geringere als feine harte Nadeln. Zur Entfernung der Mutterlauge wurden die Krystalle auf ein Filter gegeben. Die feinen Blättchen verschwanden aber zum gröfsten Theile, und beim Pressen zwischen Papier blieben nur die nadelförmigen Krystalle zurück. Trotz vielfacher Bemühungen ist es

mir nicht gelungen, die feinen Blättchen zu gewinnen. Es scheint, dafs sie bei Berührung mit der Luft in der Mutterlauge wieder zerfliefsen.

Die nadelförmigen Krystalle, welche nach dem Pressen in Papier als eine gelbliche Masse zurückblieben, wurden zur vollständigen Reinigung mit einem Gemenge von Aether und absolutem Alkohol gewaschen. Man erhält so ein vollkommen weifses krystallinisches Pulver, das unter der Luftpumpe getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen folgende Resultate gab :

I. 0,4156 Grm. Substanz gaben 0,3754 Grm. Kohlensäure und 0,1803 Grm. Wasser.

II. 0,3396 Grm. Substanz gaben 0,3055 Grm. Kohlensäure und 0,1510 Grm. Wasser.

III. 0,3311 Grm. Substanz gaben, mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und dann mittelst Chlorbaryum gefällt, 0,5186 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,3805 Grm. Substanz gaben auf dieselbe Weise 0,5866 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,3455 Grm. gaben bei 11° und 752,8 Millimeter Barometerstand 53 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
C	24,63	24,45	23,84
H	4,82	4,94	4,64
N	18,20	18,20	18,54
S	21,25	21,17	21,19
O	31,10	31,24	31,79.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12}$.

Die Entstehung des naphthionsauren oder des thionaphtamsauren Ammoniaks aus dem Nitronaphtalin versinnlicht man sich durch die Gleichung :

$$C_{20}H_7NO_4 + 6(H_4NO, SO_2) = C_{20}H_{12}N_2S_2O_6 + 4(H_4NO, SO_3) + H_3N$$

Formel und Darstellungsweise des aus der Nitroverbindung des Benzols abgeleiteten Derivats $C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12}$ deutet auf eine dem thionaphtamsauren Ammoniak ganz analoge Entstehung hin, deren Ausdruck das Schema

$$C_{12}H_4N_2O_8 + 12\,(H_4NO,\ SO_2) = C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12} + 8\,(H_4NO,\ SO_2) + 2\,H_3N$$

ist; und in der That unterliegt es keinem Zweifel, dafs bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzol sich neben Nitrobenzol eine geringe Menge von Binitrobenzol gebildet hat, und dafs der Körper, dessen Formel $C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12}$ ist, durch die Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf das letztere entstanden ist. — Die vorhin erwähnten und in überwiegender Menge gebildeten feinen Blättchen werden daher das Derivat des Nitrobenzols und höchst wahrscheinlich nach der Formel $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6$ zusammengesetzt sein.

Das Derivat von der Formel $C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12}$ ist das Ammoniaksalz einer neuen Säure, für die ich, um anzudeuten, dafs sie aus dem Binitrobenzol entstanden ist, den Namen Bithiobenzolsäure vorschlage.

Zur Bestimmung des Ammoniaks dieses Salzes wurde dasselbe als Ammoniumplatinchlorid gefällt.

0,4012 Grm. Substanz gaben 0,2680 Grm. metallisches Platin.

Diesem entsprechen 8,97 pC. Stickstoff; die Formel verlangt deren 9,27.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Hälfte des Stickstoffs in der Form von Ammoniak vorhanden ist. Die Formel für die Bithiobenzolsäure ist mithin $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}$, in welchem Atomencomplexe zwei Aequivalente Wasserstoff durch andere Radicale vertretbar sind. Leider hatte ich nicht hinreichend Material, um über die zweibasische Natur dieser Säure bestätigende Versuche anzustellen. Ich versuchte es, die Bithiobenzolsäure mittelst Salzsäure aus dem Ammoniaksalze abzu-

scheiden. Allein die Säure wird hierdurch zersetzt; denn auf Zusatz von Chlorbaryum fällt schwefelsaurer Baryt.

Das bithiobenzolsaure Ammoniak ist in Wasser und wässerigem Weingeist so leicht löslich, dafs es mir nicht gelang, es aus diesen Mitteln umzukrystallisiren. In absolutem Alkohol ist es sehr schwerlöslich und in Aether unlöslich. Auf Platinblech erhitzt, verkohlt es unter Aufblähen, ohne vorher zu schmelzen. Es ist dabei der Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen. Seiner Darstellungsweise nach kann das bithiobenzolsaure Ammoniak kein Krystallisationswasser enthalten. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, mit den Salzen anderer Körper giebt sie keine bemerkenswerthen Reactionen. Nur salpetersaures Silberoxyd giebt nach einiger Zeit einen Niederschlag von metallischem Silber. Beim Kochen geben die Lösungen mancher Salze bemerkenswerthe Reactionen. Quecksilberchlorid giebt dann einen Niederschlag von Calomel; Eisenchlorid macht die Lösung opalisirend, aus der sich bei fortgesetztem Kochen ein gelber Niederschlag abscheidet; Ferrocyankalium trübt die Lösung und es läfst sich ein schwacher Geruch nach Blausäure wahrnehmen; Ferridcyankalium wirkt in gleicher Weise, nur tritt die Opalisirung schwerer ein. Die blauen Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und von Kupferchlorid werden von der wässerigen Lösung des bithiobenzolsauren Ammoniaks schon in der Kälte grün gefärbt. In der Wärme trübt sich die Erstere, sie wird opalisirend, die Letztere wird durch Kochen intensiv dunkelgrün, bleibt aber klar. — Salzsäure und Schwefelsäure, selbst concentrirt, sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen nimmt man neben der Entwickelung eines stechenden Gases einen eigenthümlich süfsen Geruch wahr. Die entweichenden Dämpfe zeigten gegen chromsaures Kali nicht die Reaction von schwefliger Säure.

Salpetersäure färbt schon in der Kälte, besonders aber beim Erhitzen, die Lösung orangegelb; im Uebrigen verhält sie sich wie Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Chlor bildet neben Spuren eines braunen harzigen Körpers eine reichliche Menge von Chloranil, das in seinen characteristisch gelben Blättchen auf der Flüssigkeit schwimmt.

Wegen der Leichtlöslichkeit aller Salze der Bithiobenzolsäure ist die Darstellung anderer Salze äufserst schwierig. Ich habe nur das Barytsalz dargestellt.

Der bithiobenzolsaure Baryt $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Ba_2\end{matrix}\right.N_2S_4O_{12}$ wird erhalten, indem man das Ammoniaksalz in kochendes Barytwasser einträgt. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, entfernt das überschüssig zugesetzte Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt und verdampft bis zum Erscheinen krystallinischer Abscheidungen. Beim Erkalten der so weit concentrirten Lösung schreitet aber die Krystallisation nicht fort. Die Flüssigkeit wird defshalb durch langsames Abdunsten sehr stark eingeengt, und die gelbe Mutterlauge durch Filtration und Waschen mit Alkohol von den krystallinischen Krusten entfernt. Dieselben sind in wässerigem und absolutem Alkohol, sowie in Aether unlöslich. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume zeigten sie eine weifse Farbe mit einem schwachen Stich ins Röthliche.

0,8512 Grm. dieses Salzes verloren, längere Zeit der Temperatur von 100° ausgesetzt, nur 1,5 Milligrm. von ihrem Gewichte. Das Barytsalz ist daher wasserfrei.

0,4550 Grm. dieses bei 100° getrockneten Salzes wurden mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali erhitzt. Es entstand ein Niederschlag von 0,2610 Grm. schwefelsaurem Baryt. Die von diesem filtrirte Lösung wurde mit Chlorbaryum versetzt. Der sich dadurch abscheidende schwefelsaure Baryt

wog 0,2662 Grm. Demnach enthält der bithiobenzolsaure Baryt :

33,73 pC. Ba und 15,55 S.

Die Rechnung verlangt :

33,97 pC. Ba und 15,88 S.

Zur Reduction des Nitrotoluols, welches aus dem bei 110 bis 112½° übergegangenen Kohlenwasserstoffe dargestellt war, wurden 60 Grm. mit 400 Grm. einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, aus der sich bereits Krystalle abgeschieden hatten, zusammengebracht, das Gemenge mit einem Liter absoluten Alkohols übergossen und nach Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak in mäfsigem Sieden erhalten. Hierbei hat man ganz dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wie oben bei der Reduction des Nitrobenzols angegeben. Nach acht bis zehn Stunden war die Reaction beendet, was auch hier an dem Klarbleiben einer Probe auf Zusatz von Wasser erkannt wurde. Die erkaltete und von den Ammoniaksalzen abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Aus der rubinrothen, etwas schwerflüssigen Lösung schossen feine Blättchen meistens in strahlenförmigen Gruppirungen in reichlicher Menge an. Diese Blättchen sind weit beständiger, als die aus dem Nitrobenzol sich bildenden. Sie konnten daher zur Entfernung der Menge von Mutterlauge auf ein Filter gegeben werden, ohne dafs ein merkliches Verschwinden wahrgenommen wurde. Die noch mit Mutterlauge durchdrungenen Krystalle wurden in ein Becherglas gegeben, mit Aether übergossen und das Ganze tüchtig umgerührt. Die schwere Mutterlauge setzte sich zu Boden, während die leichten Blättchen einige Zeit in dem Aether suspendirt blieben und von ersterer durch Abgiefsen leicht getrennt werden konnten. Eine drei- bis viermalige Wiederholung derselben Operation genügte, um die Blättchen voll-

kommen farblos zu erhalten. Hierbei mufs ich aber bemerken, dafs man diese Reinigung mit Aether sehr beschleunigen und denselben besonders beim Trocknen des Derivats so bald als möglich zu entfernen suchen mufs. In Berührung mit Luft erleiden nämlich die mit Aether befeuchteten Blättchen eine langsame Zersetzung; sie nehmen wahrscheinlich Sauerstoff auf und verwandeln sich in einen dunkelbraunen, schwerflüssigen Körper. Um diefs so viel als möglich zu verhüten, setzt man die durch Filtration von dem Aether getrennten Blättchen einer Temperatur von 50 bis 60° aus und bringt sie dann unter die Luftpumpe. Das Präparat wurde so am reinsten erhalten. — Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen kleine warzenförmige Krystalle ab, die sich als identisch mit den zuerst erhaltenen Blättchen erwiesen, und durch einmalige Umkrystallisation aus absolutem Alkohol in dieser Form erhalten werden konnten.

Die Elementaranalyse des auf die beschriebene Weise rein dargestellten Körpers gab folgende Resultate :

I. 0,2475 Grm. Substanz gaben 0,3720 Grm. Kohlensäure und 0,1440 Grm. Wasser.

II. 0,3856 Grm. Substanz gaben 0,5753 Grm. Kohlensäure und 0,2170 Grm. Wasser.

III. 0,3907 Grm. Substanz gaben bei 10°,5 und 744,7 Millimeter Barometerstand 47 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas.

IV. 0,2264 Grm. Substanz gaben nach der bereits bei der Schwefelbestimmung des bithiobenzolsauren Ammoniaks angewandten Methode 0,2522 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,3416 Grm. Substanz wurden mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron in einem Platintiegel geschmolzen, die erkaltete Masse in Salpetersäure gelöst, durch salpetersauren Baryt gefällt

und der Niederschlag nach dem Glühen mit Salzsäure behandelt. Der schwefelsaure Baryt wog 0,3850 Grm.

Es ergiebt sich hieraus folgende procentische Zusammensetzung :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
C	40,99	40,70	41,18
H	6,46	6,25	5,89
N	14,08	14,08	13,72
S	15,34	15,48	15,68
O	23,23	23,49	23,53.

Die Formel des in Rede stehenden Körpers ist also durch $C_{14}H_{12}N_2S_2O_6$ ausgedrückt. Er ist das Ammoniaksalz einer neuen Säure, die ich der Analogie gemäfs Thiotoluolsäure nenne. Diese Säure selbst ist nicht darstellbar; versucht man es nämlich, sie durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Ammoniaksalze abzuscheiden, so wird sie zersetzt. Auf Zusatz von Chlorbaryum erhält man einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Das Ammoniak wurde als Platinsalmiak gefällt. 0,3508 Grm. thiotoluolsauren Ammoniaks gaben 0,1720 Grm. metallisches Platin, dem 6,96 pC. Stickstoff entsprechen. Die Rechnung erfordert 6,86 pC.

Hieraus geht hervor, dafs die Formel der Thiotoluolsäure $C_{14}H_9NS_2O_6$ und in dieser ein Aequivalent Wasserstoff durch andere Radicale vertretbar ist. Ferner ersieht man hieraus, dafs diese Säure sich in ihrer Zusammensetzung zum Toluol ($C_{14}H_8$) verhält, wie die von Piria dargestellte Thionaphtamsäure ($C_{20}H_9NS_2O_6$) zum Naphtalin ($C_{20}H_8$).

Das thiotoluolsaure Ammoniak $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_8\\H_4N\end{matrix}\right.NS_2O_6$ bildet seideglänzende, feine weifse Blättchen, welche beim Trocknen sich fest an einander legen, sich weich anfühlen und an trockener

Luft nicht verändert werden. An feuchter Luft unterliegen sie einer allmäligen Zersetzung, welche sich an einer rothen Färbung zu erkennen giebt. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einem gelben Liquidum, bevor es verkohlt. In Aether ist es unlöslich, aber in Wasser, sowie in wässerigem und absolutem Alkohol äufserst leicht löslich. Nur aus Letzterem habe ich es umkrystallisiren können. Die wässerige Lösung hat eine schwach gelbe Farbe, einen eigenthümlich süfsen Geruch und zeigt eine schwach saure Reaction. Da alle thiotoluolsauren Salze in Wasser sehr leicht löslich sind, so wird in dieser Lösung durch kein Reagens ein Niederschlag hervorgebracht. Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bringen selbst in der Siedehitze keine merkliche Veränderung hervor; nach längerem Stehen an der Luft färben sich diese sauren Lösungen rosenroth. Aus salpetersaurem Silberoxyd wird nach einiger Zeit metallisches Silber abgeschieden. Diese Reduction geht in alkoholischer Lösung leichter vor sich, als in wässeriger. Eisenchlorid färbt die Lösung des thiotoluolsauren Ammoniaks purpurroth; beim Erwärmen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, Ferro- und Ferridcyankalium zeigen in der Kälte sowohl, als in der Wärme dasselbe Verhalten, wie gegen eine wässerige Lösung von bithiobenzolsaurem Ammoniak. — Durch Einwirkung von Chlor erzeugt sich jedoch kein Chloranil. Es werden dadurch schwere ölartige Tropfen von gelber Farbe abgeschieden, die ganz den Geruch des Chloranils haben.

Thiotoluolsaures Kali, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_8\\K\end{matrix}\right.NS_2O_6$. Man erhält dieses Salz leicht, wenn man thiotoluolsaures Ammoniak in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali trägt und so lange erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Hieraufverdampft man im Wasserbade zur Trockne und trennt das

thiotoluolsaure von dem kohlensauren Kali durch Auflösen in kochendem absolutem Alkohol. Aus der heifs filtrirten Lösung setzt sich das thiotoluolsaure Kali in kleinen Warzen an, welche, im luftverdünnten Raume getrocknet, als ein weifses krystallinisches Pulver erhalten werden, das meistens einen Stich ins Röthliche zeigt. Es ist an der Luft weit beständiger als das thiotoluolsaure Ammoniak, in Alkohol und Wasser schwerer löslich als dieses, so dafs es selbst aus letzterem krystallisirt erhalten werden kann. Das aus wässeriger Lösung krystallisirte Salz erscheint in kugeligen Krystallgruppirungen, in welchen die einzelnen Krystalle wie beim Strahlkies in radialer Richtung um einen Mittelpunkt neben einander liegen.

0,2305 Grm. des aus absolutem Alkohol krystallisirten Salzes gaben mit Salpetersäure in einem Platintiegel behandelt und dann mit kohlensaurem Ammoniak geglüht 0,0882 Grm. vollkommen neutrales schwefelsaures Kali. Diesem entsprechen an Kalium 17,22 pC.; die Rechnung verlangt 17,41.

Thiotoluolsaures Natron wird mittelst kohlensauren Natrons ganz in derselben Weise dargestellt, wie das Kalisalz. Man erhält es in kleinen weifsen, warzenförmigen Krystallen, die nach dem Trocknen ein weifses krystallinisches Pulver bilden. Es ist in Wasser leicht löslich, jedoch kann es aus demselben krystallisirt erhalten werden; in absolutem Alkohol ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich.

Thiotoluolsaurer Baryt wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie das entsprechende bithiobenzolsaure Salz. Beim Eindampfen der Lösung setzten sich weifse krystallinische Krusten ab, die im äufseren Ansehen denen des bithiobenzolsauren Baryts sehr ähnlich sind. Sie sind in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, in wasserhaltigem Alkohol leicht löslich.

Das Kalksalz suchte ich dadurch darzustellen, dafs ich thiotoluolsaures Ammoniak mit Kalkmilch kochte. Aus der

filtrirten, durch Kohlensäure von dem überschüssigen Kalkhydrat befreiten Lösung, konnten jedoch keine Krystalle erhalten werden.

Die Nitroverbindung des zwischen 145 bis 150° übergegangenen Kohlenwasserstoffs wurde in gleicher Weise der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak ausgesetzt. Aber selbst nach einem achttägigen Kochen wurde die alkoholische Flüssigkeit noch durch Wasser getrübt. Länger setzte ich die Behandlung nicht fort. Durch Abdestilliren des Alkohols wurde die braune Lösung concentrirt. Sie schied nach einiger Zeit feine Blättchen aus, welche ganz so wie das thiotoluolsaure Ammoniak durch Behandlung mit Aether rein erhalten wurden. Im äufseren Ansehen unterschieden sie sich nur durch die Farbe, welche etwas ins Gelbe spielte, von diesem Salze; jedoch stellten die Analysen und Reactionen heraus, dafs sie mit demselben identisch waren.

I. 0,2455 Grm. Substanz gaben 0,3603 Grm. Kohlensäure und 0,1420 Grm. Wasser. *)

II. 0,3933 Grm. Substanz gaben 0,5853 Grm. Kohlensäure und 0,2186 Grm. Wasser.

III. 0,4099 Grm. Substanz gaben bei 8° und 728 Millimeter Barometerstand 50 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas.

IV. 0,3778 Grm. Substanz gaben durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali 0,4150 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,2358 Grm. Substanz gaben auf dieselbe Weise 0,2675 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,2471 Grm. Substanz wurden in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid versetzt. Das dadurch erhaltene Ammoniumplatinchlorid hinterliefs nach dem Glühen 0,1330 Grm. metallisches Platin.

*) Diese Verbrennung wurde ohne Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführt.

Diese Versuche führen zu nachstehenden Zahlen :

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
C	40,08	40,60	41,18
H	6,42	6,18	5,89
N	13,94	13,94	13,72
S	15,10	15,58	15,68
O	23,46	23,70	23,53.

Der als Ammoniak in der Verbindung vorhandene Stickstoff beträgt 7,67 pC.

Diesen Zahlen kommt die Formel $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_8\\H_4N\end{matrix}\right.NS_2O_6$ sehr nahe.

Da es wohl nicht anzunehmen ist, dafs der dem Cumol entsprechende Kohlenwasserstoff durch schwefligsaures Ammoniak in eine Toluolverbindung übergeführt wird, so ist es gewifs, dafs der angewandte Kohlenwasserstoff nicht reines Cumol, sondern ein Gemenge desselben mit Toluol war. Dieses findet eine Stütze darin, dafs die geringe Menge des erhaltenen Derivats in keinem Verhältnisse zu dem angewandten Nitrocumol steht.

Es geht hieraus auf das Deutlichste hervor, dafs, vorausgesetzt, dafs das zwischen 140 bis 145° auftretende Maximum wirklich dem Cumol entspricht, die Nitroverbindung desselben durch schwefligsaures Ammoniak entweder nicht verändert wird, oder doch kein krystallisirbares Derivat bildet.

Das verschiedene Verhalten der drei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak ausgesetzten Nitroverbindungen könnte also, wenn es nicht zu weitläufig wäre, zur analytischen Unterscheidung des Toluols vom Benzol und Cumol benutzt werden, da ersteres allein krystallinische Blättchen bildet, die durch Aether abgeschlämmt werden können.

Schliefslich habe ich noch zu erwähnen, dafs ich aus den von den Krystallen des bithiobenzolsauren und thiotoluolsauren Ammoniaks getrennten braunen und unkrystallisirbaren Mutterlaugen, durch Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, die der Naphthionsäure entsprechenden Körper darzustellen suchte. Allein es konnten hierdurch keine Krystalle abgeschieden werden. Es setzte sich ein braunes Pulver ab, aber in so geringer Menge, dafs diese zu einer näheren Untersuchung nicht hinreicht.

Ueber das s. g. Zimmtblätter-Oel von Ceylon;
von *J. Stenhouse.*

Im Lauf der letzten 10 bis 12 Jahre sind beträchtliche Mengen Zimmtblätter-Oel von Ceylon in Grofs-Brittanien eingeführt worden. Das Zimmtblätter-Oel des Handels kommt in zwei Sorten vor, deren eine mit einer erheblichen Menge eines fixen fetten Oels verfälscht ist, während die andere, im Preise viel höher stehende, ganz aus ätherischem Oele besteht.

Ueber den Ursprung dieses Oels ist wenig mit Sicherheit bekannt. Dr. Pereira giebt in der letzten Ausgabe seiner *Materia medica,* S. 1308, darüber an: er habe von einem Manne, auf dessen Besitzung in Ceylon dieses Oel dargestellt wird, erfahren, dafs es durch Maceriren der Blätter der Zimmt-Pflanze mit Seewasser und nachheriges Destilliren erhalten wird.

Das von mir untersuchte Zimmtblätter-Oel war mir von den Hrn. Quincey und Sohn mitgetheilt worden, in deren Besitz es sich schon seit 2 bis 3 Jahren befunden hatte. Es

gleicht sehr dem Nelkenöl. Es hat eine bräunliche Farbe und 1,053 spec. Gewicht. Es riecht aromatisch und durchdringend. Es hat einen stark beifsenden Geschmack. Es reagirt sauer und wird bei Behandlung mit Lösungen von Kali oder Ammoniak zu einer butterartigen krystallinischen Masse. Aehnlich wie das Nelkenöl ist es ein Gemenge von Nelkensäure und einem neutralen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$. Das Zimmtblätter-Oel enthält indefs aufserdem noch eine geringe Menge Benzoësäure.

Bei der Destillation des rohen Oels ging ein farbloses Oel über, und der Rückstand in der Retorte färbte sich zunehmend dunkler. Aus den letzten Portionen des Destillats schieden sich nach längerem Stehen Krystalle von dem Ansehen und den Eigenschaften der Benzoësäure aus, deren Menge indefs zu gering war, als dafs ich damit eine Analyse hätte vornehmen können. Ich vermuthete zuerst, diese Krystalle möchten Zimmtsäure sein, fand aber bald, dafs dieses nicht der Fall ist; denn bei Behandlung mit einer heifsen Lösung von unterchlorigsaurem Kalk gaben sie nicht die characteristische Reaction der Zimmtsäure, ich meine die Bildung des eigenthümlichen chlorhaltigen Oels, welches bei dieser Behandlung aus Zimmtsäure stets entsteht. Dafs diese Krystalle wirklich Benzoësäure sind, wurde auf folgende Art festgestellt. Als die letzten Portionen des überdestillirten Oels zusammen mit dem Rückstand in der Retorte mit starker Salpetersäure digerirt wurden, bildete sich neben viel Oxalsäure eine kleine Menge anderer Krystalle, welche nach Aussehen und sonstigen Eigenschaften sich als Nitrobenzoësäure erwiesen. Diese wurden sorgfältig gereinigt und der Analyse unterworfen. 0,1125 Grm. gaben 0,2095 Kohlensäure und 0,0305 Grm. Wasser, was mit der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure $C_{14}H_{5}(NO_{4})O_{4}$ übereinstimmt :

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	50,29	50,79
H_5	5	3,00	3,01
N	14	8,38	—
O_8	64	38,33	—
	167	100,00.	

Von dem Silbersalz dieser Säure gaben 0,120 Grm. 0,046 Silber oder 38,33 pC.; die theoretische Menge ist 38,32 pC.

Die ersten Portionen des farblosen überdestillirten Oels wurden nochmals rectificirt, wobei der Siedepunkt keineswegs constant blieb, obgleich die gröfsere Menge des Oels bei einer dem Siedepunkt der Nelkensäure naheliegenden Temperatur überging.

Das Oel wurde mit überschüssigem Kali behandelt und der mit dem Alkali nicht in Verbindung tretende Kohlenwasserstoff mittelst einer Pipette abgenommen. Er wurde nun mit geschmolzenem Aetzkali, dann mit Chlorcalcium behandelt, und zuletzt über Kalium rectificirt. Auf diese Art wurde eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit erhalten, welche gröfstentheils bei 160 bis 165° C. überging; ihr spec. Gewicht war 0,862 und ihr Geruch glich sehr dem des Cymols. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_{20}H_{16}$ genau entsprachen. 0,1165 Grm. gaben 0,3765 Grm. Kohlensäure und 0,1225 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	120	88,24	88,14
H_{16}	16	11,76	11,68
	136	100,00	99,82.

Der Theil des Oels, welcher sich in Kalilauge (zu nelkensaurem Kali) auflöste, wurde längere Zeit unter Umrühren erhitzt, um die letzten Mengen des Kohlenwasserstoffs auszutreiben. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure gesättigt und die ausgeschiedene Nelkensäure noch weiter gereinigt.

Die Eigenschaften derselben stimmten dann in allen Stücken mit denen überein, welche von Bonastre *), Ettling **) und Böckmann ***) für die Nelkensäure angegeben wurden. Ihr Siedepunkt wurde bei 242° C. und ihr spec. Gewicht = 1,076 gefunden. Auch die Resultate der Analysen stimmen mit den von diesen Chemikern früher gefundenen sehr nahe überein.

I. 0,3290 Grm. gaben 0,8715 Kohlensäure und 0,2135 Wasser.

II. 0,2645 Grm. gaben 0,6985 Kohlensäure und 0,1765 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{24}	144	72,36	72,24	72,02
H_{15}	15	7,54	7,21	7,41
O_5	40	20,10	20,55	20,57
	199	100,00	100,00	100,00.

Untersuchung der *Cubeba Clusii* Miquel, des schwarzen Pfeffers von West-Afrika;

von *Demselben.*

Vor einigen Monaten theilte mir Hr. Frederick Desnaux Einiges von diesen Cubeben mit, die wie ich glaube von Abeocouta in West-Afrika eingeführt waren.

Da hinsichtlich dieser afrikanischen Cubeben lange Zeit grofser Zweifel herrschte — sofern die meisten Botaniker

*) Ann. ch. phys. XXXV, 274.

**) Diese Annalen IX, 68.

***) Ebendaselbst XXVII, 155.

sie als eine besondere Art Cubeben, andere aber als eine Art Pfeffer, welcher der Namen *Piper caudatum* gegeben wurde, betrachteten — so nahm ich diesen Gegenstand auf, um zu sehen, ob die Chemie über denselben einiges Licht verbreiten könne.

Die gepulverten Cubeben wurden mit Holzgeist digerirt, und dieser aus dem Auszug abdestillirt. Der so erhaltene Rückstand wurde in Alkohol gelöst und eine starke Lösung von Aetzkali zugesetzt. Es schied sich ein braunes Oel aus, welches nach einigem Stehen Krystalle gab. Die Mutterlauge gab bei Zusatz einer neuen Menge Kalilauge eine zweite Ausscheidung, aus welcher gleichfalls Krystalle erhalten wurden.

Die Krystalle wurden durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Sie wurden so von beträchtlicher Gröfse, fast ¼ Zoll lang, und beinahe farblos erhalten. Ihre Form war die eines schiefen vierseitigen Prismas und der des Piperins ganz ähnlich. Sie waren leichtlöslich in heifsem Weingeist, ziemlich löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Bei der Destillation mit Aetzkali gaben sie eine flüchtige Base von dem characteristischen Geruch des Piperidins.

Folgende Analysen zeigen, dafs diese Krystalle wirklich mit Piperin identisch sind :

I. 0,2160 Grm. gaben 0,5690 Kohlensäure und 0,1285 Wasser.

II. 0,2325 Grm. gaben 0,6105 Kohlensäure und 0,1405 Wasser.

III. 0,5235 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,1755 Platin.

		Gefunden					
	Berechnet	Regnault		Gerhardt	Laurent	Stenhouse	
C_{68}	71,58	71,04	71,34	71,52	71,66	71,84	71,61
H_{38}	6,67	6,72	6,84	6.66	6,66	6,61	6,71
N_2	4,91	4,94		4,82	—	4,76	
O_{12}	16,84.						

Welches hiernach auch der botanische Character dieser afrikanischen Cubeben sein mag, ihre chemische Natur spricht dafür, dafs sie wirklich eine Art Pfeffer sind, da sie Piperin und nicht Cubebin enthalten, welcher letztere krystallisirbare Bestandtheil der Cubeben keine basischen Eigenschaften besitzt.

Ueber eine gelbe Rinde von Abeocouta in West-Afrika;

von *Demselben.*

Herr Fr. Desnaux hat mir diese gelbe Rinde von Abeocouta mitgetheilt; dieselbe besteht aus Stücken von beträchtlicher Gröfse und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll Dicke, äufserlich von aschgrauer Farbe. Sie wird von den Eingebornen Abeocouta's zum Gelbfärben benutzt.

Die grob gepulverte Rinde wurde mit siedendem Wasser ausgezogen, und der wässerige Auszug zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist digerirt und aus der weingeistigen Lösung der gröfsere Theil des Weingeists abdestillirt; aus der rückständigen Flüssigkeit schied sich nach einiger Zeit eine Masse dunkelbrauner undeutlicher Krystalle aus. Diese wurden von der Flüssigkeit getrennt und nach dem Waschen mit wenig Wasser aus Weingeist umkrystallisirt; erst wiederholtes abwechselndes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Weingeist befreite sie von einer hartnäckig anhängenden harzartigen Substanz. Bei dem letzten Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist schied sich die Substanz in Gruppen ziemlich grofser Krystalle von gelber Farbe und seideartigem Glanze aus. Diese Krystalle haben denselben bitteren Geschmack wie Berberin. Sie sind nur

wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; ihre alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Aether gefällt. Salzsäure und andere Mineralsäuren geben mit der kalten concentrirten wässerigen Lösung krystallinische Niederschläge. Das Platindoppelsalz ist ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Analyse des Platindoppelsalzes bewies, dafs der gelbe krystallinische Bestandtheil der Rinde wirklich Berberin ist. Folgendes sind die Resultate der Analysen des Platindoppelsalzes von drei verschiedenen Darstellungen :

I. 0,4935 Grm. gaben 0,0865 Platin.
0,3330 Grm. gaben 0,5485 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

II. 0,2735 Grm. gaben 0,0475 Platin.
0,2895 Grm. gaben 0,4735 Kohlensäure und 0,0925 Wasser.

III. 0,5275 Grm. gaben 0,0935 Platin.
0,2875 Grm. gaben 0,4735 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.

Die Ergebnisse dieser Analysen, verglichen mit den Resultaten, welche Fleitmann *), Boedeker **) und Perrins ***) mit demselben Doppelsalz erhielten, sind :

	Fleitmann		Boedeker		Perrins	Stenhouse		
C	44,44	44,35	—	45,17	—	44,92	44,60	45,10
H	3,42	3,58	—	3,92	—	3,95	3,55	3,93
Pt	18,11	—	17,04	17,58	17,55	17,53	17,36	17,72.

Aufser dem Berberin konnte ich keinen krystallinischen Bestandtheil aus dieser Rinde erhalten. Ueber den Baum, von welchem dieselbe stammt, ist Nichts bekannt; ich vermuthe

*) Diese Annalen LIX, 60.
**) Daselbst, LXVI, 384; LXIX, 40.
***) Daselbst, LXXXIII, 276.

indessen, dafs er eine Berberis oder ein Menispermum ist, welche zu den einzigen zwei natürlichen Ordnungen gehören, welche so viel jetzt bekannt Berberin geben.

Ueber die Analyse der zusammengesetzten Cyanverbindungen;

von *Carl Mohr.*

In einer früheren Arbeit *) über die volumetrische Bestimmung der Blausäure, habe ich das daselbst beschriebene Verfahren auch auf die Cyanüre der schweren Metalle auszudehnen versucht, jedoch ohne entsprechenden Erfolg, indem die zur Darstellung angewandte Salzsäure Ameisensäure aus der Blausäure erzeugte, wodurch namhafte Verluste entstanden.

Indem ich diesen Gegenstand wieder aufnahm, fand ich ein sehr leichtes Verfahren, diesen Uebelstand zu beseitigen und den Cyangehalt der meisten Cyanverbindungen mit Genauigkeit zu bestimmen. Bei der Destillation wird nämlich die Salzsäure nur tropfenweise zugelassen und die in Freiheit gesetzte Blausäure beständig durch Destillation entfernt. Es findet sich dadurch zu keiner Zeit freie Salzsäure im Gemenge, als im letzten Augenblick, wo keine Blausäure mehr vorhanden ist. Das practische Verfahren besteht darin, dafs man ein etwas weites Destillirkölbchen mit einem Korke schliefst, welcher neben der Destillationsröhre noch eine an beiden Seiten in eine offene Spitze ausgezogene Glasröhre trägt, welche mit verdünnter Salzsäure gefüllt ist, und an

*) Diese Annalen XCIV, 198.

ihrem oberen Ende mit einem Cautchoucröhrchen und Quetschhahn geschlossen ist. In dem Kölbchen findet sich die zu zersetzende Substanz mit Wasser. Diefs wird zum Kochen erhitzt und dann durch Oeffnen des Quetschhahns die Salzsäure tropfenweise zugelassen. Die übergehende Blausäure fängt man mit Ammoniak auf und bestimmt ihren Cyangehalt nach dem früheren Verfahren mit titrirter Kupferlösung.

Man hat bei der Titrirung zu beachten, die Flüssigkeit so wenig wie möglich zu verdünnen, indem die Reaction nur in concentrirten Lösungen sehr bestimmt hervortritt und beim Verdünnen meistens ein Nachbleichen stattfindet. Man hat demnach das Volum titrirter Lösung dann abzulesen, wenn innerhalb eines kurzen Zwischenraums die Farbe der Flüssigkeit keine Veränderung mehr erleidet. Nach dieser Methode sind alle Cyanverbindungen bestimmbar, welche durch Salzsäure entweder eine vollständige oder theilweise Zersetzung erleiden, und käme es darauf an, die erhaltenen Resultate zu controliren, so böte die Chlorverbindung im Rückstand dazu das passende Material.

Einige Analysen von Substanzen bekannter Zusammensetzung werden die Belege liefern, welcher Grad von Genauigkeit sich hiernach erreichen läfst.

1) *Analyse des Cyanzinks.*

Atomgewicht = 58,48. Jeder Cubikcentimeter Zehend-Normalkupferlösung entspricht 0,11696 Grm. Cyanzink.

Zu dem Versuch *a* wurden 0,287 Grm. und 24,4 CC. Normal-Zehend-Kupferlösung,

Zu dem Versuch *b* wurden 0,310 Grm. und 27 CC. Normal-Zehend-Kupferlösung verwendet.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung :

	berechnet	Volumanalyse a	b
C	44,46	44,09	45,16
Zn	55,54	55,91	44,84
	100,00	100,00	100,00.

2) *Analyse des Cyanquecksilbers.*

Atomgewicht = 126. Jeder Cubikcentimeter der erwähnten Kupferlösung stellt 0,0252 Grm. Cyanquecksilber vor.

Der Versuch *a* = 0,7265 Grm. erhielt 29 CC.
„ „ *b* = 0,863 „ „ 34,1 „
„ „ *c* = 0,500 „ „ 19,9 „

Diefs führt zu der Zusammensetzung :

	berechnet	Volumanalyse a	b	c
Hg	79,37	79,25	79,45	79,32
Cy	20,63	20,75	20,55	20,68
	100,00	100,00	100,00	100,00.

3) *Analyse des Cyanquecksilber-Jodkaliums.*
(JK, 2 HgCy, Caillot's Doppelsalz.)

Der Versuch *a* = 0,506 Grm. erhielt 12,2 CC. } obiger Ku-
„ „ *b* = 0,527 „ „ 12,65 „ } pferlösung.

Hieraus berechnet sich :

	berechnet	Volumanalyse a	b
JK	39,60	39,25	39,53
2 HgCy	60,40	60,75	60,47
	100,00	100,00	100,00.

Chlorimetrie;

von *C. Noellner.*

Die vielseitige Anwendung des Chlorkalks als Bleich- und Oxydationsmittel, seine leichte Veränderlichkeit bei längerer Aufbewahrung, die Ungleichheit seiner chemischen Zusammensetzung bei oft scheinbar gleicher Darstellungsweise, haben besonders bei diesem und den damit verwandten Präparaten eine Menge Methoden hervorzurufen, um deren technischen Werth zu bestimmen.

Liebig's Handwörterbuch der Chemie, Knapp's chem. Technologie, Otto-Graham's Chemie u. s. w. enthalten dazu eine Menge Vorschriften, die sich aber immer nur auf die jetzt mehr und mehr Eingang findende Titrirmethode begründen; nur Duflos' Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimentalchemie führt eine Methode an, mittelst *schwefliger Säure* eine dem als Bleich- und Oxydationsmittel wirksamen Chlorgehalte entsprechende Menge Schwefelsäure zu bilden und so als schwefelsauren Baryt auf der Wage zu bestimmen. Diese Methode hat aber trotz mancher Vorzüge im Allgemeinen nur wenig Eingang gefunden, und ich möchte den Grund nur darin suchen, weil die schweflige Säure überhaupt in chemischen Laboratorien nur wenig Anwendung findet, und dann, weil deren wässerige Auflösungen, sowohl frei als gebunden, während des Aufbewahrens in Schwefelsäure und deren Salze übergehen, so dafs, wenn chlorimetrische Untersuchungen nur in gröfseren Zeitabschnitten zur Untersuchung kommen, man genöthigt wird, sich diese Stoffe jedesmal frisch zu bereiten, wodurch natürlich die ganze Chlorbestimmung für Manche wieder viel zu zeitraubend wird.

Ganz anders gestalten sich alle diese Uebelstände, wenn man anstatt schwefliger Säure das *unter*schwefligsaure Natron in Anwendung bringt, welches, wie bekannt, ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur durch freies Chlor in schwefelsaures Salz übergeführt wird und daher auch schon längst die so wichtige technische Anwendung fand, den letzten schädlichen Rest von Chlor aus den damit gebleichten Stoffen zu entfernen (Antichlor).

Wenn die chlorimetrischen Bestimmungen mittelst der Titrirmethode schon so genaue Resultate liefern, so werden die Freunde derselben jede andere Methode für überflüssig erachten; allein ich glaube, dafs auch eben so viele Chemiker das Urtheil der Wage vorziehen, namentlich werden unter den Pharmaceuten viele eher im Besitz einer guten Waage mit Gewichten, als genau calibrirten Glascylindern, oder auch nur gleichweiten Glasröhren sich befinden, und dabei doch öfter Gelegenheit haben, Untersuchungen der Art ausführen zu müssen, und zuletzt gewährt es auch in gewissen Fällen für Manche eine Beruhigung, das Resultat der Titrirmethode durch den Ausspruch der Wage controlirt und bestätigt zu sehen, da nach ersterer Methode, namentlich für weniger damit Geübte, die scharfe Grenze der eigentlichen Wahrheit doch so leicht überschritten wird.

Von einer gröfseren, im Porcellanmörser erst etwas zerriebenen Probe, nimmt man zu diesem Zwecke vielleicht 1 Grm. Chlorkalk, bringt denselben mit ungefähr 2 Grm. unterschwefligsaurem Natron und so viel Wasser in einem Kölbchen von solcher Gröfse zusammen, dafs nach dem Verschliefsen mit einem Kork noch Raum genug übrig bleibt, um durch Schütteln die vollständige Vertheilung des Chlorkalks bewirken zu können, was in den meisten Fällen auch leicht gelingt und die Behandlung in der Reibschale überflüssig

macht, welche so leicht Veränderungen oder Verluste der kleinen Probe veranlassen könnte.

Die Umwandlung des unterschwefligsauren Salzes in schwefelsaures geschieht schon in der Kälte vollständig; zur gröſseren Sicherheit erwärmt man aber das Kölbchen noch ein wenig im Wasserbade und versetzt dann mit einigen Tropfen oder vielmehr so viel reiner *Salzsäure*, daſs man sicher ist, alles *überschüssig* zugesetzte unterschwefligsaure Natron damit zerstören zu können, was namentlich in der erwärmten Flüssigkeit sogleich unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefel geschieht. Durch etwa zwei Minuten langes Kochen im geneigten Kölbchen entweicht alle schweflige Säure, und der Schwefel scheidet sich dabei in Tropfen ganz ähnlich ab, wie es bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren in der Analyse geschieht, so daſs bei gänzlicher Zersetzung des überschüssig zugesetzten unterschwefligsauren Salzes die anfangs gelblich-weiſse, milchige Flüssigkeit fast wasserhell erscheint, und die Trennung derselben vom geschmolzenen Schwefel durch Filtration auſserordentlich leicht geschieht, ebenso das nachherige Auswaschen des Filters. Das Filtrat enthält dann neben dem Chlorcalcium des Chlorkalks, ferner der überschüssig zugesetzten Salzsäure und dem gebildeten Kochsalz eine dem oxydirenden Chlorgehalte genau entsprechende Menge *gebildetes schwefelsaures* Natron, welches man mit *salzsaurem Baryt* fällt.

Wenn nun 16 Schwefel 8 Sauerstoff aufnehmen, um unterschweflige Säure zu bilden, dieselben 16 Schwefel aber noch zweimal 8 Sauerstoff aufnehmen müssen, um in Schwefelsäure umgewandelt zu werden, und diese Umwandlung durch die oxydirende Wirkung des Chlors so leicht geschieht, so werden nach obigem Verfahren auf je 2 Aequivalente Chlor 1 Aequivalent Schwefelsäure resp. schwefelsaurer Baryt sich bilden, und

116,5 Gewichtstheile (= 1 Aeq.) schwefelsaurer Baryt entsprechen *71,5* Gewichtstheilen (= 2 Aeq.) Chlor.

Da das unterschwefligsaure Natron an der Luft sowohl trocken, wie in Auflösung unveränderlich ist, und durch seine vielseitige Anwendung als Antichlor, in der Daguerrotypie u. s. w. man sich solches leicht jederzeit durch den Handel vollkommen rein verschaffen kann, da ferner die Umwandlung desselben in schwefelsaures Salz, durch Chlor, so leicht geschieht und bei der Zersetzung durch Salzsäure auch nur schweflige Säure und Schwefel ohne Spur von Schwefelsäure gebildet werden, und zuletzt der gebildete schwefelsaure Baryt eine so genau gekannte unlösliche Verbindung ist, welche, nachdem sie durch Decantation und nachher auf dem Filter ausgewaschen, mit dem noch feuchten Filter im Platintiegel getrocknet und ohne Veränderung dann geglüht werden kann; so möchte ich dieser Methode vor Allen den Vorzug geben, da sie bei einiger Uebung eben so schnell wie die Titrirmethode zum Ziele führt und dabei eine Sicherheit gewährt, wie sie bei den genauesten Analysen nur verlangt wird.

Eine als Handelswaare gute Sorte Chlorkalk mufs demnach nach obiger Methode wenigstens die Hälfte schwefelsauren Baryt liefern, was 30 pC. Chlor entspräche.

Einfache Darstellung von Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinnoxydul.

Die von Hrn. Prof. A. Vogel d. j. beschriebene Darstellung seines vortrefflichen Polirrothes aus oxalsaurem Eisenoxydul gab Veranlassung zur Untersuchung einiger oxalsauren Salze, namentlich des oxalsauren Mangan- und Zinnoxyduls, die sich, wie ich gefunden habe, ganz wasserfrei erhalten lassen.

Das oxalsaure Manganoxydul erhält man, wie das Eisenoxydulsalz, durch Fällung eines Manganoxydulsalzes durch freie Oxalsäure; es ist ein weifser pulveriger Niederschlag mit einem Stich ins Rothe. Wenn man es auf 100 bis 120° erhitzt, so verliert es alles Wasser, und in diesem Zustand in eine gewöhnliche Verbrennungsröhre gefüllt und erhitzt, liefert es Kohlensäure und Kohlenoxydgas genau zu gleichen Raumtheilen und hinterläfst es reines Manganoxydul von grüner Farbe, welches, mit einem glühenden Körper berührt, sich entzündet und zu Manganoxydoxydul verglimmt.

Ganz auf dieselbe Weise verhält sich oxalsaures Zinnoxydul, und man kann sich dieser beiden Präparate bedienen, um sich reines Mangan- oder Zinnoxydul auf die einfachste Weise, als Vorlesungsversuch, darzustellen*). Die von Vogel d. j. beschriebene Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyduls liefert unter diesen Umständen ein nicht ganz von metallischem Eisen freies Eisenoxydul, jedenfalls das reinste, was sich wasserfrei darstellen läfst; es entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt wie ein Pyrophor zu Eisenoxyd. Das oxalsaure Eisenoxydul enthält in 1 Atom (C_4O_6, 2 FeO) genau 4 Aeq. Wasser, wie Hr. Prof. A. Vogel gefunden hat; nahe bis zu seinem Zersetzungspunkt erhitzt, verliert es noch 1 Atom Wasser, und es beruht die grofse Härte des daraus durch Verglimmen an der Luft erhaltenen Eisenoxyds offenbar auf dem Verbrennen des Eisenoxyduls auf trockenem Wege.

I. 3,067 Grm. oxalsaures Manganoxydul, bei 100° getrocknet, gaben 1,642 Grm. Oxyduloxyd = 50,02 Oxydul = (C_2O_3, MnO).

II. 3,941 Grm. oxalsaures Eisenoxydul, bei 150 bis 160° getrocknet, hinterliefsen bei der Calcination 1,857 Grm.

*) Ich habe diese Methode bereits am 9. März dieses Jahrs in meiner Vorlesung angewendet. J. L.

Eisenoxyd = 42,4 pC. Eisenoxydul; die Formel C_4O_6, 2 FeO + 3 aq. verlangt 42,11 pC.

4,366 Grm. desselben Salzes lieferten 0,656 Grm. Wasser = 15,03 pC. (Formel 15,78 pC.).

Das oxalsaure Eisenoxydul lieferte, für sich in einer Röhre zersetzt, im Mittel von vier Versuchen 56 Vol. Kohlenoxyd auf 68 Vol. Kohlensäure, anstatt gleicher Volumina.

J. L.

Ueber Carl Mohr's volumetrische Bestimmung der Blausäure durch Kupfersalze.

Die in diesen Annalen Bd. XCIV, S. 198 beschriebene volumetrische Bestimmung der Blausäure durch eine Lösung von Kupfervitriol besteht darin, dafs man die Blausäure mit Ammoniak versetzt und dieser Flüssigkeit eine Lösung von Kupfervitriol zufügt, bis zur Entstehung einer blauen Färbung, und es wird von C. Mohr angenommen, dafs sich unter diesen Umständen das Cyanammonium mit dem Kupferoxyde umsetzt in Ammoniumoxyd und Kupfercyanid-Cyanammonium ($2\ CyNH_4 + CuO = CyCu + CyNH_4 + NH_4O$). Diese Lösung enthält aber kein Kupfercyanid (CyCu), sondern Kupfercyanür ($CyCu_2$); es tritt offenbar unter diesen Umständen die Hälfte des Cyans des zuerst gebildeten Kupfercyanids aus, und es schien mir interessant genug, zu wissen, was aus diesem Cyan geworden ist.

Ich habe kohlensaures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat mit Ammoniak übergossen und so lange Blausäure zugefügt, bis alles Kupferoxyd gelöst war; die Lösung findet statt ohne Cyanentwickelung, sie ist farblos oder sehr schwach gelblich gefärbt*); sie wurde mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd

*) Wenn diese Lösung mit einer Auflösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniakflüssigkeit versetzt wird, bis dafs sie dunkelblau gewor-

zersetzt und gekocht, bis das Kupfer ausgefällt war, dann zur Entfernung alles Ammoniaks abgedampft und das gebildete Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn sich durch die Wirkung des aus dem Kupfercyanid sich ausscheidenden Cyans lösliche Zersetzungsproducte gebildet hatten, so mufsten sie in dieser blausäurehaltigen Flüssigkeit enthalten sein.

Beim Abdampfen und Concentriren schieden sich in der That weifse Krystalle aus, die mit einer anfangs schmierigen, zuletzt ebenfalls krystallinisch erstarrenden Mutterlauge umgeben waren. Die Krystalle bestanden aus Harnstoff und oxalsaurem Harnstoff, welcher kalt mit Alkohol behandelt Harnstoff an dieses Lösungsmittel abgab. Das Cyan des Kupfercyanids zerlegt sich mit dem freien Ammoniak demnach auf eine ganz ähnliche Weise, wie von Wöhler beim Einleiten von Cyangas in Ammoniakflüssigkeit beschrieben worden ist, nur entsteht unter diesen Umständen keine Azulmsäure.

Die Bildung des Harnstoffs oder des cyansauren Ammoniaks setzt natürlich die gleichzeitige *Entstehung* von Blausäure voraus, von der ein Theil oder unter Umständen auch die ganze Menge in ameisensaures Ammoniak zerlegt werden mag. Es ist einleuchtend, dafs die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einflufs sein mufs. Ich habe in der That gefunden, dafs die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich blieb, sondern sich mit der Menge und Concentration des Ammoniaks änderte; mit der von mir beschriebenen Titrirmethode mittelst salpetersaurer Silberlösung verglichen, zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war.

---

den ist, so scheiden sich Krystalle aus von schön grüner Farbe, die beim Kochen violett werden, ohne scheinbar ihre Form zu verändern.

Meine Silberlösung enthielt in 1 Liter 6,3 Grm. salpetersaures Silberoxyd und zeigte in 1 CC. 2 Milligramm Blausäure an.

Zur Bestimmung des Gehalts der Blausäure wird eine abgemessene Menge derselben mit genau dem vierfachen Volum Wasser gemischt; von dieser Mischung werden 10 Cubikcentimeter mit Kali versetzt, und die Silberlösung dazu laufen lassen bis zur Trübung. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Silberlösung zeigt in diesem Fall 10 Milligr. Blausäure in 1 CC. der unverdünnten Blausäure an. Die Kupferlösung war auf die Silberlösung titrirt, sie enthielt in 1 Liter 4,63 Grm. reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd.

Zu 10 CC. der verdünnten Blausäure wurden verbraucht:

	Silberlösung	Kupferlösung
	12 CC.	12,8 CC.
	12 „	13 „
	12,2 „	13,4 „
	11,9 „	12,9 „
Mittel	12,05 CC.	13,02 CC.

Diese Versuche wurden abgeändert wiederholt; in der Regel gab die Kupferlösung einen gröfseren Gehalt an; bei gewissen Concentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan geradeauf in Oxalsäure und die Blausäure in Ameisensäure (welche ich niemals hierbei als Zersetzungsproduct wahrgenommen habe) und Ammoniak zersetzt, ist sie natürlich ganz geeignet, eben so genaue Resultate zu geben, wie die Silberlösung.

J. L.

Chlor und Oxalsäure.

Nach einer Angabe von Döbereiner soll trockne Oxalsäure Chlorgas absorbiren und damit eine weifse Substanz bilden, die mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zerfalle,

die also C_2HO_4Cl sein könnte. — Diese Angabe, die man in allen Lehrbüchern der Chemie wiederholt findet, ist nicht richtig, wie Herr Hallwachs gefunden hat. Nach seinen Versuchen ist trockenes Chlorgas auf verwitterte oder auf sublimirte Oxalsäure ohne alle Einwirkung; es wird nur so viel davon absorbirt, als der Porosität der verwitterten Säure entspricht. Uebergiefst man sie dann mit Wasser, bevor man das Chlorgas durch Luft entfernt hat, so findet allerdings eine schwache Gasentwickelung statt, weil bekanntlich Oxalsäure in Auflösung mit Chlor Salzsäure und Kohlensäure bildet.

W.

Ueber die Abhängigkeit des Siedepunkts und des spec. Volums flüssiger Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung.

Ich habe in dem vorhergehenden Heft dieser Annalen eine Fortsetzung meiner experimentalen Untersuchungen über das spec. Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt flüssiger Verbindungen mitgetheilt, mit der Bemerkung, in einem der folgenden Hefte die Folgerungen erörtern zu wollen, welche sich aus diesen Beobachtungen und denen anderer Forscher bezüglich der Abhängigkeit des Siedepunkts und des spec. Gewichts von der Zusammensetzung ergeben. Der ausführlicheren Abhandlung über diesen Gegenstand möchte ich jedoch die Veröffentlichung weiterer Fortsetzungen meiner Experimentaluntersuchungen vorhergehen lassen; angemessen erscheint es mir indefs, aus der ersteren jetzt schon die allgemeineren Resultate in Kürze mitzutheilen.

Bezüglich der Siedepunkte läfst sich jetzt eine sehr grofse Zahl von Beweisen für die Existenz der Regelmäfsigkeiten

beibringen, die ich schon früher auffand. Die einfachen Sätze, dafs eine im Vergleich zu dem Weingeist $C_4H_6O_2$ x C_2H_2 mehr oder weniger in ihrer Formel enthaltende Alkoholart $C_nH_{n+2}O_2$ um x . 19° höher oder niedriger siedet, als der Weingeist (78°); dafs der Siedepunkt einer Säure $C_nH_nO_4$ um 40° höher liegt als der der entsprechenden Alkoholart $C_nH_{n+2}O_2$; dafs eine Aetherart $C_nH_nO_4$ um 82° niedriger siedet als die isomere Säure $C_nH_nO_4$: enthalten die Siedepunkte einer sehr grofsen Anzahl dieser Substanzen in befriedigendster Uebereinstimmung mit den Beobachtungen; die Grenzen, zwischen welchen ich die Uebereinstimmung der speciellen Folgerungen aus diesen Sätzen mit den Beobachtungen prüfen kann, umschliefsen 16 Alkohole (von $C_2H_4O_2$ bis $C_{32}H_{34}O_2$), die entsprechenden Säuren, und etwa 100 Aetherarten (nicht für alle Verbindungen innerhalb dieser Grenzen liegen directe Beobachtungen vor). Ich erörtere ähnliche Regelmäfsigkeiten bei anderen Verbindungsreihen; das häufige Zutreffen der Regelmäfsigkeit, dafs um x . C_2H_2 in ihren Formeln differirende analoge Verbindungen um x . 19° verschiedene Siedepunkte haben; die Fälle, wo diese Regelmäfsigkeit scheinbar nicht zutrifft und sich daraus Anhaltspunkte zur Beurtheilung der chemischen Constitution der verglichenen Körper ergeben; die Fälle, wo diese Regelmäfsigkeit bestimmt nicht genau zutrifft, und die wahrscheinlichen Ursachen dieser Anomalien.

Die Abhängigkeit des spec. Gewichts von der chemischen Zusammensetzung bei flüssigen Verbindungen spricht sich, wie auch bei dieser neuen Untersuchung sich zeigt, am deutlichsten aus bei der Betrachtung der spec. Volume, d. h. der Räume, welche äquivalente Mengen der flüssigen Substanzen erfüllen, und zwar bei Temperaturen von gleicher Dampfelasticität, namentlich z. B. bei ihren Siedepunkten. Alles im Folgenden über spec. Volume Mitgetheilte geht auf die spec. Volume,

wie sie für die Siedepunkte der betreffenden Substanzen gefunden wurden *).

Ich finde bei einer grofsen Zahl von Vergleichungen ähnlicher flüssiger Verbindungen bestätigt, dafs allerdings die Differenzen der spec. Volume den Differenzen der Formeln proportionirt sind, und dafs namentlich die spec. Volume je zweier in ihren Formeln um x . C_2H_2 verschiedenen Flüssigkeiten nahezu um x . 22 verschieden sind. — Ich finde bestätigt, dafs isomere Flüssigkeiten gleich grofse spec. Volume haben. — Zahlreiche Vergleichungen von Flüssigkeiten, deren eine Sauerstoff an der Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff in der andern enthält, ergeben mir auch jetzt wieder, dafs das spec. Volum bei dieser Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff nahezu dasselbe bleibt. Während übrigens früher bei einer verhältnifsmäfsig kleinen Zahl von Vergleichungspunkten sich herauszustellen schien, die Raumerfüllung bleibe hierbei ungeändert, glaube ich jetzt aus der Vergleichung einer gröfseren Zahl von Flüssigkeiten schliefsen zu müssen, das Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff bringe allerdings eine, wenn auch nur kleine, Vergröfserung in der Raumerfüllung hervor. — Die Betrachtung der spec. Volume ähnlicher Verbindungen, deren eine im Vergleich zu der andern eben so viele Aequivalente Kohlenstoff mehr enthält, als Aeq. Wasserstoff weniger, zeigt, dafs hierbei Gleichheit der Raumerfüllung besteht, d. h. dafs Kohlenstoff den Wasserstoff in flüssigen Verbindungen ohne Aenderung des Volums vertreten kann.

Es zeigt sich bestätigt, dafs eine ganz allgemeine Ableitung des spec. Volums einer flüssigen Verbindung nur aus

---

*) Die spec. Volume beziehen sich auf die Aequivalentgewichte, wie sich diese aus H = 1, C = 6, O = 8, S = 16, Cl = 35,5, Br = 80, J = 127,1 ergeben.

der empirischen Formel nicht möglich ist, wenn man nicht die aus den Beobachtungen folgenden spec. Volume in einer unzulässigen Weise als ungenau betrachten will. Es war somit wiederum ein Zurückgehen auf die Hypothesen bezüglich der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen nothwendig, wo dann die Resultate ganz die Unsicherheit der gewählten Grundlage theilen; die im Folgenden aufgestellten Ansichten können auf weiter Nichts Anspruch machen, als möglichst einfache und den Beobachtungsresultaten befriedigend entsprechende allgemeinere Ausdrücke für die spec. Volume flüssiger Verbindungen zu sein. Für allgemeinere Ausdrücke der spec. Volume flüssiger Verbindungen erscheint mir immer noch die Gerhardt'sche Classification als eine zweckentsprechende; der Gedankengang, wie die den einzelnen Elementen in flüssigen Verbindungen zukommende Raumerfüllung festzustellen sei, ist mir noch derselbe, wie ich ihn in diesen Annalen Bd. XCII, S. 1 darlegte, aber die oben angegebenen Resultate bezüglich der Raumerfüllung bei Vertretung des Wasserstoffs durch Sauerstoff und des Wasserstoffs durch Kohlenstoff lassen mich die Zahlenwerthe für die spec. Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff jezt etwas anders bestimmen als früher.

Die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen, welche sich von Wasserstoff $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ als Typus ableiten, ergeben sich in grofser Uebereinstimmung mit den aus den Beobachtungen folgenden Werthen, wenn man das spec. Volum von C = 5,5, das von H gleichfalls = 5,5, das von O = 6,1 setzt.

Die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen, welche sich von Wasser $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$ als Typus ableiten, ergeben sich befriedigend, wenn man für den Wasserstoff oder die an seiner Stelle in Radicalen befindlichen Elemente die eben gemachten

Annahmen beibehält, für den Sauerstoff an der Stelle, wo er im Wasser steht, aber das spec. Volum von $O = 3,9$ setzt. (Es wird hier also angenommen, 2 Aeq. Sauerstoff in einem Radical haben das spec. Volum 2 . 6,1 = 12,2; 2 Aeq. Sauerstoff aufserhalb des Radicals, an der Stelle wo sie im Wasser stehen, das spec. Vol. 2 . 3,9 = 7,8.). — Für die Verbindungen, welche sich auf mehrere Aeq. Wasser als Typus beziehen, wie die Verbindungen der mehrbasischen Säuren, gelten ganz dieselben Annahmen.

Für die Bestimmung, welche spec. Volume die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in sich enthaltenden Verbindungen bei ihren Siedepunkten haben, konnte ich mich bezüglich der Ausdehnung ganz auf meine eigenen, eine ziemlich grofse Zahl der verschiedenartigsten Flüssigkeiten bereits umfassenden Untersuchungen stützen; hinsichtlich der spec. Gewichte und der Siedepunkte habe ich alle mir bekannten Angaben berücksichtigt. — Für die Bestimmung der spec. Volume der folgenden Verbindungen bei den Siedepunkten habe ich meistens Pierre's Untersuchungen über die Ausdehnung derselben benutzt.

Der Schwefel tritt in seinen Verbindungen in verschiedener Weise auf, bald (*1*) den Sauerstoff in dem Typus $\frac{H}{H}O_2$ ersetzend (wie im Mercaptan, Schwefeläthyl u. a.), bald (*2*) den Kohlenstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (wie in der schwefligen Säure im Vergleich zu der Kohlensäure), bald (*3*) den Sauerstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (so ein Theil des Schwefels im Schwefelkohlenstoff, wenn wir diesen mit der Kohlensäure vergleichen). In dem ersten und in dem zweiten Fall berechnet sich das spec. Volum der dahin gehörigen Schwefelverbindungen befriedigend übereinstimmend mit den Beobachtungen, wenn man das spec. Volum von $S = 11,3$ setzt (die Annahmen für die an-

deren Elemente bleiben, wie oben angegeben); für den dritten Fall scheint das spec. Volum von S gröfser (= 14,3) zu sein.

Die spec. Volume einer grofsen Anzahl Chlorverbindungen ergeben sich mit den aus den Beobachtungen folgenden gut übereinstimmend, wenn man zu den oben gemachten Annahmen der spec. Volume von C = 5,5 und von H = 5,5 noch die des spec. Volums von Cl = 22,8 treten läfst. Weniger Brom- und noch weniger Jodverbindungen sind mir hinsichtlich ihres spec. Volums bei den Siedepunkten bekannt; ihre spec. Volume ergeben sich befriedigend durch die Annahme des spec. Volums von Br = 27,5 und von J = 37,5. Merkwürdig, und frühere Vermuthungen von mir bestätigend, ist, dafs das dem Brom in seinen Verbindungen bei dem Siedepunkt derselben beizulegende spec. Volum dasselbe ist, welches ihm im isolirten Zustand bei seinem Siedepunkt zukommt.

Von den Verbindungen anderer Elemente sind nur wenige so erforscht, dafs man auf die spec. Volume der letztern bei den Siedepunkten der Verbindungen schliefsen könnte. Phosphor und Arsen scheinen dasselbe spec. Volum in ihren flüssigen Verbindungen zu besitzen (= 26, wenn die Atomgewichte P = 31 und As = 75 gesetzt werden), und das spec. Volum des Siliciums (das Atomgewicht desselben = 21,3 gesetzt) in seinen flüssigen Verbindungen scheint auch damit übereinzustimmen. Wenigstens sind die spec. Volume von PCl_3, $AsCl_3$ und $SiCl_3$ *) und die von PBr_3 und $SiBr_3$ innerhalb der Grenzen, welche die Unsicherheit der Beobachtungen zuläfst, einander gleich. Auch die spec. Volume von $TiCl_2$ und $SnCl_2$ sind sehr nahe gleich und lassen vermuthen, Zinn und Titan mögen in ihren flüssigen Verbindungen gleiches spec. Volum haben. *Kp.*

*) Das spec. Volum von $SbCl_3$ ist nach meinen Untersuchungen gröfser.

Ueber das salpetersaure Silberoxyd-Silberjodid;

von *C. Weltzien.*

Eine heifse concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd löst Jodsilber auf, und beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich nadelförmige, perlmutterglänzende Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Silberjodid. Die Lösung sowohl, wie die Krystalle selbst, werden beim Zusatze von Wasser unter Ausscheidung des Jodsilbers zersetzt.

J. Preufs *) erwähnt schon dieser Verbindung, ohne aber etwas über die Zusammensetzung mitzutheilen. Ich liefs dieselbe durch meine Assistenten, die Herren C. Stamm und E. Tobler, analysiren :

I.	0,5297 Grm. Substanz ergaben 0,2105 Grm. =	40,4 pC. AgJ und
	0,2605 Grm. AgCl, entsprechend	58,3 „ $AgONO^5$
		98,7 pC.
II.	0,4233 Grm. Substanz ergaben 0,1693 Grm. =	40,0 pC. AgJ und
	0,2107 Grm. AgCl, entsprechend	58,99 „ $AgONO^5$
		98,99 pC.

Demnach wäre die Formel der Verbindung :

$$AgJ + 2\ AgONO^5,$$

welche in 100 Theilen verlangen würde :

40,8 pC.	AgJ
59,2 „	$AgONO^5$
100,0.	

Diese Löslichkeit des Jodsilbers in salpetersaurem Silberoxyd ist bei der Bestimmung des Jods von Wichtigkeit, deren Genauigkeit durch das Vorhandensein eines bedeutenden Ueberschusses von salpetersaurem Silberoxyd beeinträchtigt werden kann.

*) Diese Annalen XXIX, 329.

Bei dieser Gelegenheit mufs ich ferner bemerken, dafs Preufs in derselben Abhandlung auch die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds durch Jod schon beschreibt *), eine Thatsache, welche mir zu der Zeit, als ich meine Arbeit über das Verhalten des Chlors und Jods gegen salpetersaures Silberoxyd publicirte **), nicht bekannt war.

Ueber die künstliche Bildung von ätherischem Senföl;

von *N. Zinin* ***).

Beschäftigt mit Untersuchungen über die Substitutionsproducte durch Gruppen der Reihe C_nH_{n-1}, namentlich der mir mehr zugänglichen Haloïdverbindungen der Gruppen C_4H_3 und C_6H_5, habe ich unter anderem gefunden, dafs das ätherische Senföl nichts anderes ist, als ein Product der Ersetzung von Wasserstoff in der Schwefelblausäure durch die Propylenylgruppe C_6H_5. — Wenn man nämlich alkoholische Auflösungen von Schwefelcyankalium und des von Berthelot entdeckten Jodpropylen †) zusammen destillirt, so erhält man eine alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich beim Vermischen mit Wasser ein ölartiger, farbloser oder nur wenig gelblich gefärbter Körper ausscheidet. Unterwirft man diesen der Destillation, und fängt das zwischen 145 bis 150° C. übergehende, den bei weitem gröfsten Theil ausmachende Destillat besonders auf, so zeigt dieses alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des ätherischen Senföls. Ich habe aus demselben Thiosinammin dargestellt, welches alle Eigenschaften des aus natürlichem Oele gewonnenen besafs, und mich auch durch die Analyse von der Identität der beiden Körper überzeugt. — Der Procefs dieser künstlichen Bildung des ätherischen Senföls wird durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt :

C_6H_5J und C_2NKS_2 geben KJ und $C_2N(C_6H_5)S_2 = C_8H_5NS_2$.

*) Diese Annalen XXIX, 325.

**) Daselbst, XCI, 293.

***) Petersb. Acad. Bull. XIII, 288.

†) Diese Annalen XCII, 307.

Ausgegeben den 14. Juli 1855.



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCV. Bandes zweites Heft.

Ueber die sogenannten Jalappaharze;

von *W. Mayer*.

(Aus dem Laboratorium des Prof. von Liebig.)

In Deutschland kommen im Handel zwei schon durch ihr Aussehen verschiedene Droguen unter der Bezeichnung „Jalappawurzel" vor, die man gewöhnlich als knollige und stängelige unterscheidet. Es sind die Rhizome zweier mexicanischer Convolvulaceen, die ersteren von Convolvulus Schiedeanus Zucc., die anderen von Convolvulus orizabensis Pell. abstammend. Beide enthalten eigenthümliche Harze, die gleiche oder wenigstens sehr ähnliche medicinische Wirkung haben.

Ueber das Harz von Convolvulus Schiedeanus habe ich vor einiger Zeit *) eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, aus denen hervorging, dafs der Hauptbestandtheil dieses Harzes eine gepaarte Zuckerverbindung, ein Glucosid, ist. Schon früher hatten verschiedene Chemiker, namentlich Kayser **), sich mit diesem Gegenstande beschäftigt. Weit geringer sind unsere Kenntnisse von dem Harze des Convolvulus

*) Diese Annalen LXXXIII, 121.

**) Daselbst, LI, 81.

orizabensis. Sie beschränken sich beinahe auf eine kurze Beschreibung seiner Eigenschaften und die Anführung zweier Elementaranalysen von Kayser *) und auf die Angaben Johnston's **). Durch diese ist aber wenigstens bewiesen, dafs dieses Harz, ebenso wie das von Convolvulus Schiedeanus, eine grofse Menge Sauerstoff enthält, dafs es überhaupt in seiner procentischen Zusammensetzung nur wenig von diesem abweicht. Dieser Umstand liefs mich, bei der Abstammung von so nahe verwandten Pflanzen, eine Aehnlichkeit in der chemischen Constitution beider Harze vermuthen. Aus diesem Grunde wurde vorliegende Untersuchung unternommen, in deren Verlaufe es sich herausgestellt hat, dafs beide Harze eine gleiche chemische Constitution haben und dafs sie homolog sind.

Das käufliche Harz bezog ich von Herrn E. Merck in Darmstadt. Es war auf die gewöhnliche Weise durch Behandeln der vorher mit kochendem Wasser erschöpften Wurzel mit Weingeist erhalten. Es stellte eine braune, spröde, auf dem Bruch glänzende, leicht zerreibliche Masse von eigenthümlichem Geruche dar. Es löste sich völlig in Alkohol und Aether, durch letztere Eigenschaft leicht zu unterscheiden von dem Harze des Convolvulus Schiedeanus, dessen alkoholische Lösung durch Aether gefällt wird. Ich schlage für das aus dem rohen Harze dargestellte Glucosid den Namen Jalappin vor, und für das von Kayser und mir Rhodeoretin genannte Glucosid aus Convolvulus Schiedeanus den Namen Convolvulin aus dem in einer vorläufigen Notiz ***) über diesen Gegenstand angeführten Grunde.

---

*) Diese Annalen LI, 81.

**) In seiner Arbeit über die Constitution der Harze, Philosophic. Transactions Part I, II, III, 1839; Part IV u. V, 1840.

***) Diese Annalen XCII, 127.

Jalappin.

Die beste Methode der Reinigung des rohen Harzes ist folgende : Man löst dasselbe in einer ziemlich grofsen Menge Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und kocht dann mit frisch geglühter Knochenkohle eine Zeit lang. Das Filtrat kocht man nochmals mit einer neuen Quantität Kohle und versetzt dann die noch immer stark gefärbte Flüssigkeit mit einer Bleizuckerlösung und wenig Ammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist schmutzig grünbraun, pflasterartig zusammenklebend, der Quantität nach gering. Im Filtrat entfernt man kleine Mengen von Blei durch Schwefelwasserstoff, erwärmt mit dem Schwefelblei und erhält so eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Der Weingeist wird abgezogen, das Harz mehrmals mit kochendem Wasser geknetet und gewaschen und dann in reinem Aether gelöst. Es löst sich darin mit grofser Leichtigkeit vollständig. Diese Lösung hinterläfst beim Verdunsten ein fast weifses, geruch- und geschmackloses Harz, das ohne Asche verbrennt *). Auch beim Erwärmen mit Wasser ist kein Geruch mehr wahrzunehmen. Trotz dem ist dieses Harz nicht vollkommen rein. Es liefert mit Alkalien behandelt eine der Siliqua dulcis ähnlich riechende Jalappinsäure, während die reine Säure geruchlos ist. Wird die Lösung dieser Jalappinsäure in einer Retorte zum Kochen erhitzt, so reagirt das übergehende Wasser stark sauer und hat den eigenthümlichen Geruch der unreinen Jalappinsäure. Mit Alkalien versetzt, verschwindet dieser Geruch, er rührt von einer oder mehreren flüchtigen Säuren her **). Diese flüchtige Säure ist in dem rohen

---

*) Analyse 1, 2 und 7 sind mit dem so gereinigten Jalappin angestellt.

**) Ich behalte mir einige Mittheilungen über diese flüchtigen Säuren vor.

Harze nur zum Theil in ungebundenem Zustande vorhanden, denn nachdem dasselbe den oben beschriebenen Reinigungsprocefs durchlaufen hat, ist aller Geruch verschwunden. Er tritt erst wieder auf, wenn das gereinigte Jalappin durch Einwirkung von Basen in Jalappinsäure übergeführt ist und nachdem man durch Zusatz einer Mineralsäure die organische Säure frei gemacht hat. Die flüchtige Säure entsteht nicht zugleich mit der Jalappinsäure bei der Einwirkung von Basen auf das Jalappin. Die Elementaranalyse thut dar, dafs Jalappin und Jalappinsäure sich nur durch den Wassergehalt unterscheiden. Sie ist ferner kein Product der weitergehenden Einwirkung des wässerigen Alkalis auf die Jalappinsäure, denn wenn man diese durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser geruchlos gemacht hat, so kann durch abermalige Einwirkung von Alkali keine Säure erhalten werden, die den eigenthümlichen Geruch oder überhaupt irgend einen andern hätte.

Eben so wenig ist diese flüchtige Säure an eine anorganische Basis gebunden; das gereinigte, geruchlose Jalappin verbrennt ohne Asche. Es bleibt nur die Annahme übrig, dafs dieselbe in Verbindung mit einem organischen Körper sei und aus dieser Verbindung durch die Einwirkung der Base abgeschieden werde.

In dem gereinigten Jalappin ist diese flüchtige Säure nur in aufserordentlich geringer Menge vorhanden. Wenn man sich an den intensiven und andauernden Geruch der kleinsten Quantitäten von Buttersäure, Baldriansäure und anderer organischer Verbindungen erinnert, so kann es nicht Wunder nehmen, dafs solche Verunreinigungen noch durch den Geruch wahrgenommen werden können, ohne dafs sie von merklichem Einflufs auf das Resultat der Elementaranalyse wären.

Von der Voraussetzung ausgehend, dafs der riechende Körper im Jalappin an eine organische Verbindung gebunden sei, stellte ich viele Versuche an, Jalappin zu erhalten, was eine geruchlose Jalappinsäure liefere. Alle diese Versuche waren vergeblich. Ich will nur zwei davon anführen, weil nach diesen beiden Methoden gereinigtes Glucosid der Elementaranalyse unterworfen wurde. Die eine bestand darin, das mehrmals mit Thierkohle in weingeistiger Lösung behandelte Harz längere Zeit mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zu kochen, im Filtrat kleine Mengen Blei durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, das Harz dreimal aus alkoholischer Lösung durch Wasser zu fällen, mit Wasser auszukochen und schliefslich in Aether zu lösen. So erhaltenes Jalappin diente zu den Analysen 3, 4 und 5. Das zur Analyse 6 verwendete Jalappin wurde in folgender Weise behandelt : Dieselbe Substanz, die zu den Analysen 1, 2 und 7 gedient hatte, wurde mit Wasser, dem eine zur Lösung der ganzen Menge des angewendeten Harzes nicht hinreichende Quantität von Aetzkali zugesetzt war, eine Stunde lang gekocht. Was ungelöst blieb, wurde zu öfteren Malen mit Wasser ausgekocht, dann in Weingeist gelöst, einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, mit aufgeschlämmtem Bleioxyd erwärmt, Bleioxyd im Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt, mit Wasser aus Weingeist niedergeschlagen und in Aether gelöst.

Das Jalappin ist unkrystallisirbar, kaum etwas gelblich gefärbt, gepulvert ganz weifs; in dünnen Schichten durchsichtig, farblos; völlig wasserfrei auch bei 100° spröde. Es schmilzt über 150° zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit von Syrupconsistenz; geruch- und geschmacklos; in weingeistiger Lösung von einer kaum merklichen sauern Reaction.

Die Verbrennung des Jalappins geschah im Sauerstoffgasstrome in einer an beiden Enden offenen Röhre im Schiff. Vor dem Kaliapparate war eine kleine Kaliröhre vorgelegt.

Nach vollendeter Verbrennung wurde der Sauerstoff im Kaliapparate durch einen zehn Minuten lang hindurchgeleiteten Luftstrom ausgetrieben. Auch bei dieser Methode der Verbrennung fällt der Wasserstoffgehalt bei nicht hygroscopischen Körpern stets um 0,1 bis 0,3 pC. zu hoch aus.

1)	0,2996 Grm.	Substanz	gaben	0,6496 CO^2	u.	0,2217 HO.
2)	0,5950 „	„	„	1,2326 „	„	0,4406 „
3)	0,3622 „	„	„	0,7533 „	„	0,2698 „
4)	0,3592 „	„	„	0,7475 „	„	0,2690 „
5)	0,3764 „	„	„	0,7806 „	„	0,2764 „
6)	0,3352 „	„	„	0,6947 „	„	0,2450 „
7)	0,3588 „	„	„	0,7402 „	„	0,2610 „

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	56,37	56,50	56,71	56,73	56,56	56,53	56,27
H	8,21	8,22	8,21	8,32	8,15	8,11	8,08
O	35,42	35,28	35,08	34,95	35,29	35,36	35,65.

Johnston und Kayser haben in ihren bereits angeführten Arbeiten folgende Resultate erhalten :

	Johnston			Kayser *)	
C	55,76	56,38	56,65	58,09	58,17
H	8,24	8,58	8,40	8,01	8,12
O	36,00	35,04	34,95	33,90	33,71.

Die Löslichkeit des Jalappins in fast allen Lösungsmitteln, seine Unkrystallisirbarkeit und die Unmöglichkeit Verbindungen desselben darzustellen, erschweren dessen Reinigung aufserordentlich, ja machen sie fast unerreichbar. Trotzdem zeigen meine vorstehenden Analysen, dafs das auf verschiedene Weise gereinigte Jalappin ein homogener Körper ist, dafs die Verunreinigung durch die flüchtige Säure nur sehr unbedeutend sein kann, denn es liegen die Schwankungen

---

*) Johnston's Analysen vom alten Berzelius'schen Atomgewicht des Kohlenstoffs (76,4), Kayser's Analysen vom früheren Liebig'schen (75,8) aufs jetzige umgerechnet.

in den Analysen vollkommen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler. Diese gute Uebereinstimmung der Analysen des Jalappins von verschiedenen Darstellungen bietet aber die einzige Garantie für dessen Reinheit. Defshalb mufs man bei der Feststellung einer Formel für dasselbe vor allem die Formeln seiner Spaltungs- und Zersetzungsproducte berücksichtigen, die krystallisirbare Körper von bestimmt ausgesprochenem chemischem Character sind. Später wird sich Gelegenheit bieten, auf diesen Punkt zurückzukommen und die Gründe für die Formel $C^{68}H^{56}O^{32}$ darzulegen.

Diese Formel stimmt mit dem Mittel von sieben Analysen gut überein.

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C	68	408	56,66	56,52
H	56	56	7,77	8,18
O	32	256	35,57	35,30.

Das Jalappin ist sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, löslich ferner in Holzgeist, Benzol und Terpentinöl. Es löst sich in kaustischen Alkalien und alkalischen Erden, in der Kälte langsam, beim Kochen rasch. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren nicht mehr unverändertes Jalappin ab; es ist unter Wasseraufnahme in eine in Wasser lösliche Säure, Jalappinsäure, übergegangen.

Essigsäure löst das Jalappin leicht und ohne Zersetzung, verdünnte Salz- und Salpetersäure in der Kälte schwierig auf. Beim Erwärmen mit diesen beiden Mineralsäuren tritt, so wie auch in der Kälte, allmälig Zersetzung ein. Es wird das Jalappin in Zucker und einen fettartigen Körper gespalten, welche Spaltungsproducte dann durch Salpetersäure weitere Veränderungen erleiden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Jalappin allmälig, die Lösung färbt sich in kurzer Zeit amarantroth, welche Farbe nach einigen Stunden wieder verschwindet, indem die Masse braun wird. Auch hier tritt

eine Spaltung des Glucosids ein. Eben so tritt sie ein durch die Einwirkung schmelzender Alkalien.

Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Jalappin zu einer klaren Flüssigkeit, es verbrennt mit heller, rufsender Flamme unter Verbreitung eines brenzlichen, kratzenden Geruches.

Jalappinsäure.

Zur Darstellung der Jalappinsäure erhitzt man das gereinigte Jalappin stets mit Barytwasser — weil sich Baryt am leichtesten wieder entfernen läfst — zum Kochen, bis sich alles Harz gelöst hat und Säure in dieser Lösung keine Fällung von demselben mehr hervorbringt. Aus der Lösung entfernt man nach dem Erkalten durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure den Baryt und durch Bleioxydhydrat die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure. Die Jalappinsäure hat eine beträchtliche Menge Blei aufgenommen, das durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Nach dem Aufkochen mit dem Schwefelblei erhält man ein farbloses Filtrat, das sich beim längeren Stehen an der Luft wieder etwas färbt und den eigenthümlichen Geruch wie Siliqua dulcis besitzt. Wendet man Jalappin, was nicht sehr sorgfältig gereinigt, zur Darstellung der Säure an, so ist dieser Geruch sehr stark.

Eine solche Lösung der Jalappinsäure wurde, um die riechende Substanz zu erhalten, der Destillation unterworfen und damit so lange fortgefahren, bis der Rückstand in der Retorte syrupdick war. Es ging bis ans Ende der Destillation eine stark lackmusröthende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geschmack und Geruch über, die milchig getrübt war und einzelne Oeltropfen enthielt. Die Destillation wurde unter Erneuerung des Wassers so oft wiederholt, bis das Destillat keine organische Substanz mehr enthielt.

Die übergegangenen Flüssigkeiten wurden mit kohlensaurem Natron versetzt und abgedampft. Auf dem syrup-

dicken Rückstand in der Retorte hatte sich nach drei bis vier Tage langem Stehen ein Häutchen abgelagert, das aus sehr feinen, langen, verfilzten Krystallnadeln bestand und die Flüssigkeit enthielt, unter dem Mikroscope betrachtet, eine Anzahl Krystallgruppen aus strahlenförmig um einen Kern vereinigten ziemlich breiten Nadeln bestehend, wie ein Oeltropfen, der allmälig krystallinisch geworden ist. In der von den Krystallen so gut wie möglich getrennten Flüssigkeit entstanden bei längerem Stehen dem Anscheine nach keine neuen Krystalle. Sie wurde nun mit Wasser verdünnt, die Krystalle abfiltrirt und das klare Filtrat wieder bis zur früheren Consistenz abgedampft. Es schieden sich nach mehrtägigem Stehen keine Krystalle mehr ab. Diese Krystalle wurden durch öfteres Waschen und Umschmelzen in heifsem Wasser von der Jalappinsäure gereinigt. Sie schmolzen bei 64° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Sie besafsen alle Eigenschaften der Jalappinolsäure, wie sie später beschrieben werden. Da in der Jalappinsäure, aus der sich die Jalappinolsäure abgeschieden hatte, keine Spur von Zucker nachzuweisen war (durch Kupferoxyd und Kali), so kann die Jalappinolsäure nicht durch Spaltung eines kleinen Theils der Glucosidsäure entstanden sein, sie mufs vielmehr in ungebundenem Zustande oder an einen andern Körper (vielleicht an denselben, wie die flüchtige Säure) gebunden in dem Harze enthalten sein.

Die Jalappinolsäure und die flüchtige Säure sind übrigens nur in geringer Menge in dem einigermafsen, d. h. durch zweimaliges Behandeln mit Kohle und Fällen mit essigsaurem Blei, gereinigten Jalappin enthalten.

Ich erhielt aus 400 Grm. aus solchem Harze dargestellter Jalappinsäure nicht ganz 1 Grm. Jalappinolsäure und etwa 3 bis 4 Grm. flüchtige Säure. Man sieht diese Verunreinigungen betragen etwa 1 pC. Viel geringer ist ihre Quantität

in dem Harze, was zur Analyse diente. Ihre Gegenwart ist vielleicht der Grund, warum Kayser zu viel Kohlenstoff gefunden hat, während Johnston sicher ebenfalls mehr gefunden haben würde, wenn er nicht mit Kupferoxyd allein verbrannt hätte. Letztere Methode giebt bei solch schwer verbrennlichen Körpern kein sicheres Resultat (55,76 und 56,65 pC.).

In reichlicherer Menge erhält man die eben beschriebenen Körper, wenn man das käufliche Harz denselben Operationen unterwirft.

Durch das fortgesetzte Kochen färbt sich die Jalappinsäure mehr oder weniger. Durch Behandeln mit Thierkohle und durch Kochen mit wenig Bleioxydhydrat und Einleiten von Schwefelwasserstoff wird sie leicht wieder entfärbt. Zu den folgenden Versuchen wurde die besprochene Lösung von 400 Grm. Jalappinsäure verwendet, die von flüchtiger Säure und Jalappinolsäure befreit und entfärbt war.

Ein Theil wurde ohne Weiteres zur Trockne abgedampft (Analyse 1). Ein zweiter wurde mit einer gröfseren Menge von Bleioxydhydrat längere Zeit gekocht, nach 24 Stunden abfiltrirt, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt und abgedampft (Analyse 2). Ein anderer Theil wurde mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, eine sehr geringe Fällung, die nach und nach entstand, nach zwei Tagen abfiltrirt, und zu der klaren, stark sauer reagirenden Flüssigkeit etwas mehr essigsaures Bleioxyd und dann so lange Ammoniak hinzugesetzt, dafs die saure Reaction beinahe verschwunden war. Es entstand ein weifser, pflasterartig zusammenbackender Niederschlag in reichlicher Menge. Er wurde aufs Filter geworfen und die ablaufende Flüssigkeit abermals mit essigsaurem Bleioxyd und mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Der jetzt entstehende, flockige, etwa den zehnten Theil des erstern betragende Niederschlag wurde

für sich behandelt, beide wurden mit Wasser ausgewaschen, in Weingeist vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das farblose Filtrat zur Trockne gebracht. Die Substanz aus dem ersten Bleiniederschlag diente zur Analyse 3, die aus dem zweiten zur Analyse 4. Endlich wurde ein vierter Theil der Jalappinsäurelösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, dann mit essigsaurem Bleioxyd vollständig gefällt und aus diesem Niederschlage das Material zu den Analysen 5 und 6 erhalten. Alle auf diese verschiedenen Arten gereinigte Jalappinsäure löste sich mit Leichtigkeit in Wasser zu einer ungefärbten Flüssigkeit, in der kein Zucker nachzuweisen war. Keine liefs, mit überschüssigem Baryt gekocht, dann mit Schwefelsäure übersättigt, irgend einen Geruch wahrnehmen.

Die Analysen bieten einige Sicherheit für die Gleichartigkeit der auf verschiedene Weise gereinigten Substanz. Ich möchte besonders darauf Werth legen, dafs die Jalappinsäure in den beiden Bleiniederschlägen, die durch partielle Fällung erhalten worden sind, gleiche Zusammensetzung hat mit derjenigen, welche aus der totalen Fällung durch essigsaures Bleioxyd erhalten worden ist.

Bei 100° in der Liebig'schen Röhre getrocknet gaben im Sauerstoffgasstrom verbrannt :

1)	0,3158 Grm.	Substanz	gaben	0,6296	CO^2	u. 0,2424	HO.
2)	0,3376 „	„	„	0,6730	„	„ 0,2525	„
3)	0,3530 „	„	„	0,7048	„	„ 0,2630	„
4)	0,3014 „	„	„	0,5993	„	„ 0,2254	„
5)	0,4959 „	„	„	0,9860	„	„ 0,3706	„
6)	0,4384 „	„	„	0,8740	„	„ 0,3280	„

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	54,37	54,38	54,44	54,24	54,22	54,60
H	8,51	8,29	8,27	8,29	8,37	8,30
O	37,12	37,23	37,29	37,47	37,41	37,10.

Das Jalappin hat bei seinem Uebergang in Jalappinsäure 3 Atome Wasser aufgenommen.

Aus vorstehenden Analysen läfst sich die Formel $C^{68}H^{56}O^{32}$, 3 HO ableiten.

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C	68	408	54,62	54,38
H	59	59	7,89	8,34
O	35	280	37,49	37,28.

Die Jalappinsäure ist unkrystallisirbar, schwach gelblich gefärbt, durchscheinend, glänzend, spröde. Sie ist sehr hygroscopisch, woher der etwas zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt rühren mag. Sie erweicht erst über 100°, schmilzt bei ungefähr 120° zu einer syrupdicken unklaren Flüssigkeit, die, langsam über den Schmelzpunkt erhitzt, sich bald zersetzt. Sie ist geruchlos, auch in Lösung, von kratzendem, hinterher süfslichem Geschmack und stark saurer Reaction.

Die Jalappinsäure ist sehr leicht in Wasser löslich; sie ist löslich in Alkohol und Aether.

Neutrale Metallsalze bringen in der wässerigen Lösung weder der freien Säure noch in der der neutralen Alkalisalze Fällung hervor, nur basische Bleisalze erzeugen solche. Aus den kohlensauren Salzen der Alkalien und Erden treibt die Jalappinsäure die Kohlensäure aus.

Die Jalappinsäure bildet mit Basen drei Reihen von Salzen; es werden ein, zwei oder drei Aequivalente Wasser durch eben so viel Aequivalente Basis substituirt. Die Jalappinsäure ist dreibasisch. Die Bildung der verschiedenen Salze ist abhängig von dem relativen Verhältnifs zwischen dem Glucoside und der Base, durch die dasselbe in Glucosidsäure umgewandelt wird, und von der Dauer der Einwirkung beider auf einander. Es entstehen sehr leicht Gemenge von Verbindungen der einen Reihe mit solchen der andern.

Es ist diefs, wie bereits bemerkt, eine sehr grofse Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindungen, und es verleibt den Salzen geringen Werth bei der Feststellung des Atomgewichtes der Glucosidsäure, um so mehr, da alle jalappinsauren Salze amorph sind.

Nachdem sich diese Thatsachen beim Studium der Barytverbindungen ergeben hatten, wurden keine Verbindungen mit andern Basen näher untersucht.

Barytverbindungen der Jalappinsäure. — Zu einer wässerigen Lösung der Jalappinsäure wurde Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction gefügt, in die kalte Lösung sogleich Kohlensäure eingeleitet, nachher erwärmt und abfiltrirt (Salz 1).

Jalappin wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Barytwasser eine halbe Stunde lang gekocht, die neutrale Flüssigkeit abfiltrirt und abgedampft (Salz 2). — Jalappin wurde mit überschüssigem Barytwasser kurze Zeit gekocht (Salz 3 und 4). Jalappin wurde mit kochend gesättigtem Barytwasser zwei bis drei Tage lang gekocht (Salz 5 und 6). — Jalappin wurde unter öfterem Umschütteln sechs Tage lang bei Lufttemperatur in Berührung gelassen; nach dieser Zeit hatte sich alles Harz gelöst (Salz 7). — Ein Theil Jalappin wurde mit zwei Theilen Barythydrat und vier Theilen Wasser 4 bis 6 Stunden lang unter Erhitzen des verdampften Wassers gekocht (Salz 8 und 9). Ein Theil Jalappin wurde mit einem gleichen Theil Barythydrat zusammengerieben, die trockene, pulverförmige Masse in einem kleinen, bedeckten Becherglase im Luftbade erhitzt, bis sie zu einer schwach gefärbten, gleichförmigen Flüssigkeit von Syrupconsistenz geschmolzen war und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur erhalten (Salz 10). — Bei den Salzen 3 bis 10 wurde in die erwärmte Flüssigkeit so lange Kohlensäure eingeleitet, bis keine Fällung mehr entstand, abfiltrirt, im Was-

serbade abgedampft und bei 100° im trockenen Luftstrom getrocknet.

Sämmtliche Barytverbindungen haben bis auf die Zusammensetzung gleiche Eigenschaften. Sie sind amorph, schwach gefärbt, bei 100° spröde, von schwach kratzendem, bitterem, hinterher süfslichem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt schmelzen sie zu einer gelblichen Masse, die sich beim stärkeren Erhitzen unter Aufschäumen und Verbreitung desselben Geruches, wie das Jalappin, zersetzt. Die letzten Mengen von Glanzkohle beim kohlensauren Baryt sind sehr schwer verbrennlich.

1)	0,5815	Grm.	Substanz	gaben	0,0719 BaO, CO^{2}.
	0,4001	„	„	„	0,7300 CO^{2} u. 0,2735 HO.
	0,4212	„	„	„	0,7682 „ „ 0,2909 „
2)	1,0376	„	„	„	0,1560 BaO, CO^{2}.
	0,7069	„	„	„	0,1060 „ „
	0,4419	„	„	„	0,7693 CO^{2} u. 0,2835 HO.
3)	0,5032	„	„	„	0,1002 BaO, CO^{2}.
	0,5851	„	„	„	0,1203 „ „
4)	1,1785	„	„	„	0,2817 „ „
5)	0,7580	„	„	„	0,1980 „ „
6)	1,1076	„	„	„	0,3178 „ „
7)	0,6180	„	„	„	0,1505 „ „
8)	0,5326	„	„	„	0,1656 „ „
	0,8764	„	„	„	0,2757 „ „
9)	0,7566	„	„	„	0,2576 „ „
10)	0,4548	„	„	„	0,1398 „ „
	0,4990	„	„	„	0,1555 „ „
	0,5054	„	„	„	0,7802 CO^{2} u. 0,2724 HO.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
C	49,74	47,47	—	—	—	—	—	—	—	42,08
H	7,63	7,12	—	—	—	—	—	—	—	5,99
BaO	9,59	11,66	15,71	18,56	20,24	22,28	18,91	24,28	26,05	24,03.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali ausgeführt. Die Barytverbindung mit 9,59 pC. BaO enthält auf 68 C 1 BaO, die Verbindung mit 24 pC. BaO auf 68 C 3 BaO; die übrigen sind Gemenge. Die Verbindung, welche auf 68 C 2 BaO enthält, 17,34 pC. entsprechend, konnte nicht erhalten werden. Nach der Analyse 9 scheint es, wie wenn eine Verbindung existire, die auf 68 C mehr als 3 BaO enthielte; denn es löste sich diese, so wie alle andern vollkommen klar in Wasser, war neutral und wurde durch Kohlensäure nicht getrübt. Eine ähnliche Verbindung der Gerbsäure mit Baryt hat Büchner*) dargestellt.

Mit den Analysen stimmen folgende Formeln überein:

$C^{68}H^{56}O^{32}$, BaO, 2 HO.

	Aeq.	berechnet		gefunden
C	68	408	50,09	49,74
H	58	58	7,12	7,63
O	34	272	23,40	23,04
BaO	1	76,5	9,39	9,59.

$C^{68}H^{56}O^{32}$, 3 BaO.

	Aeq.	berechnet		gefunden
C	68	408	42,97	42,08
H	56	56	5,88	5,99
O	32	256	26,98	27,78
BaO	3	229,5	24,17	24,15.

3 ($C^{68}H^{58}O^{34}$, BaO) + ($C^{68}H^{57}O^{33}$, 2 BaO).

	Aeq.	berechnet		gefunden **)
C	272	1632	49,08	47,47
H	231	231	6,94	7,12
O	135	1080	32,48	33,75
BaO	5	382,5	11,50	11,66.

*) Diese Annalen LIII, 367.

**) Ich würde durch weitere Analysen den Kohlenstoffgehalt der Barytverbindungen im Resultat und in der Berechnung in bessere Ueber-

Der Verbindung mit 15,71 BaO entspricht die Formel ($C^{68}H^{56}O^{34}$, BaO) + 3 ($C^{68}H^{57}O^{33}$, 2 BaO), welche 15,47 BaO verlangt. In gleicher Weise kann man für die andern Barytverbindungen Formeln berechnen, aus welchen hervorgeht, dafs sie alle Gemenge entweder der Verbindung mit 1 BaO und der mit 2 BaO, oder der mit 2 BaO und der mit 3 BaO sind. Alle gehen beim längeren Kochen mit grofsem Ueberschufs von Baryt in die Verbindung mit 24 pC. BaO über.

Bleioxydverbindung der Jalappinsäure. — Wenn man eine wässerige Lösung von Jalappinsäure mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat im Ueberschufs zum Kochen erhitzt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die wasserhelle Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Bleioxyd aufgenommen hat. Dampft man diese Flüssigkeit ab, so erhält man eine amorphe, leicht in Wasser lösliche Masse, die beim Verbrennen Bleioxyd zurückläfst. Kocht man hingegen mit dem Ueberschufs von Bleioxyd noch mehrere Stunden lang, so verschwindet aus der Lösung allmälig alle organische Substanz, während das Bleioxydhydrat sein Ansehen verändert und etwas schleimig aufgequollen wird. Es entsteht hier offenbar zuerst eine in Wasser lösliche Verbindung mit geringerem Bleigehalt, vielleicht mit 1 Atom Bleioxyd; später bildet sich eine Verbindung mit gröfserem Bleigehalt, die in Wasser unlöslich und in Weingeist nur sehr schwer löslich ist. Man wird sich erinnern, dafs die neutral reagirenden Lösungen der jalappinsauren Alkalien nicht durch neutrales, wohl aber durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Ich habe auf eine quantitative Untersuchung dieser Bleiverbindungen Verzicht geleistet, weil sie sicher noch weniger als die Barytver-

---

einstimmung zu bringen versucht haben, wenn ich glaubte, dafs man diesen Verbindungen überhaupt eine entscheidende Stimme einräumen könne.

bindungen geeignet sind, Licht über das Atomgewicht der Jalappinsäure zu verbreiten.

Jalappinol.

Jalappin und Jalappinsäure werden durch Mineralsäuren — Salz-, Schwefel- und Salpetersäure — in Zucker und in einen weifsen, krystallinischen, fettartigen Körper, der bei einigen sechszig Graden zu einem farblosen Oele schmilzt, gespalten. Die Spaltung findet bei gewöhnlicher, rascher bei erhöhter Temperatur statt. Man wendet dazu im Allgemeinen Salzsäure oder Schwefelsäure an, da die Salpetersäure auf die Spaltungsproducte sehr leicht oxydirend wirkt *). Wenn man in eine weingeistige Lösung des Jalappins oder der Jalappinsäure salzsaures Gas einleitet und die Flüssigkeit einige Tage stehen läfst, so enthält sie Jalappinol und Zucker. Zweckmäfsiger erhitzt man eine ziemlich verdünnte wässerige Lösung von Jalappinsäure zum Kochen, und fügt dann vorsichtig Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit trübt sich milchig, es scheiden sich gelb gefärbte Oeltropfen ab. Man fährt noch kurze Zeit mit dem Kochen fort, läfst erkalten, und filtrirt nach 24 Stunden. In der Flüssigkeit schwimmen dann lange, sehr dünne Krystallnadeln in geringer Menge. Die Oeltropfen sind zu einer krystallini-

*) Emulsin bewirkt höchst wahrscheinlich dieselbe Spaltung, wie Säuren. Es wurde eine wässerige Lösung von Jalappinsäure mit einer Emulsion von süfsen Mandeln 24 Stunden lang bei etwa 36 bis 38° in Berührung gelassen, nach welcher Zeit die Flüssigkeit Zucker und Jalappinol enthielt, aus welch' letzterem die Barytverbindung dargestellt wurde. Diese enthielt 22,3 pC. BaO und besafs alle Eigenschaften des jalappinolsauren Baryts. Bei einem zweiten Versuche, mit reinem Emulsin angestellt, trat keine Spaltung ein. Es ist möglich, dafs die Temperatur des Wasserbades, in dem der Versuch vorgenommen wurde, einen Augenblick zu hoch gestiegen war. Ich hoffe diesen Punkt aufzuklären.

schen, bräunlich gefärbten, weichen Masse erstarrt, die auch nach längerem Stehen an einem kühlen Orte noch mit einzelnen, dunkler gefärbten Oeltropfen durchzogen ist. Die Quantität dieser nicht erstarrenden Substanz nimmt augenscheinlich ab, wenn man bei der Spaltung mehr Säure anwendet und längere Zeit kocht. Durch die Wirkung der Mineralsäure auf den Zucker bei erhöhter Temperatur entstehen braune Zersetzungsproducte desselben, von denen das Jalappinol schwer zu reinigen ist, je länger man kocht, desto mehr. Wenn man dieses rohe Jalappinol mit Wasser erwärmt und unter Umrühren wenig Ammoniak hinzufügt, so löst sich die nicht erstarrende Substanz zuerst auf, und es bleibt Jalappinol zurück, was nach mehrmaligem Behandeln mit warmem Wasser zu einer viel festeren, gleichartigeren Masse erstarrt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Ansäuern mit Essigsäure eine braun gefärbte Substanz, die unter Wasser zähflüssig bleibt. Bei längerem Stehen bilden sich darin Krystallgruppen von Jalappinol. Dieser gefärbte Körper kann durch Behandeln mit Wasser gereinigt werden, so dafs in der alkalischen Lösung mit Kupferoxyd und Kali kein Zucker nachzuweisen ist. Wird die Lösung aber stark angesäuert und gekocht, so scheidet sich Jalappinol ab, das sehr bald erstarrt, und die Flüssigkeit enthält viel Zucker. Es ist offenbar ein Theil der Glucosidsäure der Spaltung entgangen. — Die Substanz wird durch Trocknen bei 100° als eine gummiartige, spröde, glänzende, durchsichtige Masse erhalten. Sie ist ein Gemenge mehrerer Körper. Wenn man dieselbe nämlich mit Barytwasser zum Kochen erhitzt, so entsteht eine geringe Quantität einer sehr schwer löslichen Verbindung (jalappinolsaurer Baryt). Aus der Mutterlauge derselben krystallisirt beim langsamen Eindampfen ein Salz in blendend weifsen, seideglänzenden Krystallen, die 11,4 bis 11,8 pC. Baryt enthalten. Die stark alkalisch reagirende

Mutterlauge dieses Salzes wurde, als sie bei längerem Stehen keine Krystalle mehr abschied, durch Einleiten von Kohlensäure neutral gemacht und zur Trockne gebracht. Es wurde eine amorphe Masse von den Eigenschaften des jalappinsauren Barytes erhalten, die 15,6 pC. Baryt enthielt. Aus dem Barytsalz mit 11,4 bis 11,8 pC. Baryt läfst sich eine krystallisirbare Glucosidsäure abscheiden. Ich werde auf die Natur dieses Körpers, seine Entstehungsweise und seine Beziehungen zur Jalappinsäure zurückkommen.

Die beste Methode, die Jalappinsäure zu spalten, ist folgende : Man versetzt eine ziemlich concentrirte, wässerige Lösung derselben mit der Hälfte des Volumens starker, rauchender Salzsäure in einem Kolben. Nach etwa einem Tage beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben; diese Trübung nimmt sehr rasch zu, und in einem Zeitraume von 6 bis 8 Tagen hat man einen dicken Brei von langen, weifsen, verfilzten Krystallen. Man wirft sie aufs Filter, wascht sie einige Male mit kaltem Wasser aus und schmilzt sie dann zwei- oder dreimal in warmem Wasser, um sie von Salzsäure, Zucker und unzersetzter Jalappinsäure zu befreien. Die Menge der letzteren ist sehr gering; denn wenn man die von dem Jalappinol abfiltrirte Flüssigkeit noch längere Zeit der Ruhe überläfst, oder mit Wasser verdünnt zum Kochen erhitzt, so werden nur kleine Quantitäten dieses letzteren Körpers erhalten. Das auf diese Weise dargestellte Jalappinol ist nur sehr wenig gefärbt, vollkommen gleichartig, krystallinisch, bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde. Es enthält keine Spur der früher erwähnten Substanzen, die eine weiche Beschaffenheit des durch Kochen mit Säuren erhaltenen Jalappinols bedingen. — Bei der Darstellung gröfserer Mengen von Jalappinol nach der eben beschriebenen Methode wendet man vortheilhaft eine Lösung von jalappinsaurem Alkali oder Baryt an, so wie sie beim Behandeln von Jalappin mit diesen

Basen erhalten wird. Nur mufs man dann das Jalappinol von einer kleinen Verunreinigung durch flüchtige Säuren reinigen. Wendet man bei der Spaltung reine Jalappinsäure und Schwefelsäure an, so ist nicht der geringste Geruch wahrzunehmen, und bei der zuletzt beschriebenen Spaltungsart mit Salzsäure ist es nicht möglich, neben den beiden Spaltungsproducten noch irgend ein anderes aufzufinden. Die Jalappinsäure zerfällt gerade auf in Zucker und Jalappinol, unter Aufnahme von Wasser.

Das Jalappinol wurde durch Waschen mit Wasser, durch Schmelzen unter Wasser, durch Behandeln mit Kohle in weingeistiger Lösung und durch Krystallisiren aus Weingeist gereinigt. Eine kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von blumenkohlartigen, weifsen Krystallen, deren Lösung nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos ist.

Das Jalappinol ist hart, spröde, schmilzt bei 62 bis 62,5°, estarrt bei 59°,5, ist nach dem Schmelzen vollkommen weifs, von krystallinischem Gefüge. Es krystallisirt aus Weingeist und Aether.

In Weingeist gelöst reagirt es aufserordentlich schwach sauer; es ist geruchlos, von kratzendem Geschmack, bringt auf Papier einen Fettfleck hervor.

1)	0,3559	Grm.	Substanz gaben	0,8982	CO^2 u.	0,3690	HO.
2)	0,3212	„	„ „	0,8098	„ „	0,3330	„
3)	0,3627	„	„ „	0,9110	„ „	0,3678	„
4)	0,4415	„	„ „	1,1112	„ „	0,4460	„
5)	0,2981	„	„ „	0,7493	„ „	0,2986	„ *)

*) Die Substanz zu den Analysen 1, 3 und 4 wurde durch Kochen mit Salzsäure erhalten, zu 2 durch Kochen mit Schwefelsäure, zu 5 durch Einwirkung von starker Salzsäure bei Lufttemperatur; 1, 2 und 5 wurden bei 100° im Luftstrom getrocknet, 3 und 4 im Vacuum über Schwefelsäure. Verbrannt wurde im Sauerstoffgasstrom im Schiff.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	68,78	68,77	68,51	68,65	68,56
H	11,52	11,55	11,25	11,21	11,13
O	19,70	19,68	20,24	20,24	20,31.

Mit diesen Resultaten stimmt die Formel $C^{32}H^{31}O^{7}$ gut überein.

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C	32	192	68,82	68,65
H	31	31	11,11	11,33
O	7	56	20,07	20,02.

Das Jalappinol löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Behandelt man Jalappinol mit kaustischen Alkalien oder mit Baryt, so geht es mit diesen Basen Verbindungen ein. Dabei erleidet es eine eigenthümliche Veränderung; es enthält nämlich, aus der Verbindung mit Basen wieder abgeschieden, *ein Atom Wasser weniger*. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C^{32}H^{30}O^{6}$. Durch das äufsere Ansehen und durch das Verhalten gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel sind Jalappinol und Jalappinolsäure nicht zu unterscheiden. Im Schmelzpunkt dagegen sind sie um einige Grade verschieden.

Jalappinolsäure.

Die Jalappinolsäure läfst sich aus dem Glucosid und der Glucosidsäure direct durch Einwirkung von schmelzenden Aetzalkalien erhalten. Bei dieser Reaction werden beide ebenso wie durch Mineralsäuren gespalten, das schmelzende Aetzkali bewirkt aber sogleich eine weitergehende Umwandlung, so dafs man einerseits Jalappinolsäure, andererseits unter Wasserstoffgasentwickelung Oxalsäure erhält.

Natronhydrat wurde unter Zusatz von etwa ¼ Wasser in einer Silberschale geschmolzen und dann in kleinen Portionen unter Umrühren gereinigtes Jalappin eingetragen. Man wartet jedesmal mit dem Eintragen neuer Portionen, bis die erste heftige Einwirkung vorüber ist. Die Masse bläht sich stark auf, bräunt sich und entwickelt lebhaft Wasserstoff. Es müssen geräumige Gefäfse zu dieser Zersetzung angewendet werden, da sich das Volumen der Masse vielleicht um das Vierfache vermehrt. Nachdem alles Jalappin eingetragen ist, erhitzt man vorsichtig unter beständigem Umrühren so lange, bis keine Wasserstoffgasentwickelung mehr wahrzunehmen ist. Die Masse wird zuletzt teigig, gleichförmig und wieder viel weniger stark gefärbt, als beim Beginn der Zersetzung; erkaltet ist sie bröckelig und nur schwach gelb gefärbt. Eine wesentliche Bedingung zum Gelingen dieser Operation ist ein grofser Ueberschufs von Aetznatron und eine zweite die richtige Regelung der Temperatur. Wenn die Reaction eingeleitet ist, genügt eine kleine Gasflamme, sie in einer Schale, die mehrere Pfunde Wasser fafst, zu vollenden.

Man übergiefst den Inhalt der Schale mit einer ziemlichen Quantität Wasser und neutralisirt den gröfsten Theil des Alkalis *) durch Säuren. Es scheidet sich im Verlaufe weniger Stunden ein Kalisalz in deutlichen, weifsen Krystallen ab. Dieses Salz wird aufs Filter geworfen, gut ausgewaschen, in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Säure geschmolzen, diefs mehrmals, zuletzt ohne Säurezusatz wiederholt. Dann wird die Substanz in Alkohol gelöst, mit Kohle behandelt, die etwas abgedampfte Lösung mit viel warmem Wasser vermischt, wo sich nach dem Erkalten auf der Ober-

*) Man erhält dadurch, dafs man einen Ueberschufs von Säure vermeidet, gleich ein ziemlich reines, wenig gefärbtes Product.

fläche der Flüssigkeit eine weifse, deutlich krystallinische, spröde Schicht abgelagert hat, die ganz das Ansehen einer fetten Säure hat. Diese Jalappinolsäure enthält keine Spur einer anorganischen Verunreinigung mehr.

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit scheidet allmälig, wenn sie angesäuert wird, eine stark braungefärbte Substanz in geringer Menge ab, die nach und nach fest, jedoch niemals spröde wird. Sie besteht zum gröfsten Theil aus Jalappinolsäure. Die sauere Flüssigkeit, die noch stark gefärbt ist, enthält eine beträchtliche Menge Oxalsäure, durch die bekannten Reactionen leicht nachweisbar.

Die auf solche Weise erhaltene Jalappinolsäure ist in allen Eigenschaften völlig identisch mit der, die aus Jalappinol durch Behandeln mit Alkali und Abscheiden durch eine Säure erhalten wird.

Aus dem rohen Jalappinol, wie es durch Kochen mit Säuren aus der Jalappinsäure erhalten wird, läfst sich reine Jalappinolsäure sehr einfach darstellen, indem man eine kochende weingeistige Lösung des Jalappinols in heifses Barytwasser giefst und die alkalische Flüssigkeit einige Minuten kocht. Beim Erkalten scheidet sich der jalappinolsaure Baryt vollständig aus; er wird ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt.

Die reine Jalappinolsäure hat folgende Eigenschaften : Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, spröde, schmilzt bei 64 bis 64,5°, erstarrt bei 61,5 bis 62°; sie ist weifs, von deutlich strahliger, krystallinischer Structur; krystallisirt aus Weingeist und Aether und reagirt, darin gelöst, sauer; sie ist geruchlos, von kratzendem Geschmack; bringt auf Papier einen Fettfleck hervor; sie ist leichter als Wasser.

Bei 100° im Luftstrom getrocknet gaben in Sauerstoffgas verbrannt :

1)	0,3619	Grm. Substanz	0,9405	CO^2	u.	0,3706	HO.
2)	0,3336	„ „	0,8706	„	„	0,3450	„
3)	0,3316	„ „	0,8641	„	„	0,3451	„
4)	0,3628	„ „	0,9462	„	„	0,3768	„
5)	0,3462	„ „	0,8980	„	„	0,3526	„
6)	0,2649	„ „	0,6912	„	„	0,2730	„ *)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	70,87	71,13	71,07	71,11	70,76	71,14
H	11,38	11,48	11,55	11,54	11,32	11,43
O	17,75	17,39	17,38	17,35	17,92	17,43.

Daraus berechnet sich die Formel $C^{32}H^{30}O^{6}$.

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C.	32	192	71,11	71,01
H	30	30	11,11	11,45
O	6	48	17,78	17,54.

Für sich erhitzt schmilzt die Jalappinolsäure und zersetzt sich unter Aufschäumen und Verbreitung eines weifsen, die Augen und den Schlund reizenden, stechenden Geruches.

Jalappinolsaures Kali. — Erhitzt man eine verdünnte wässerige Lösung von Aetzkali zum Sieden und trägt Jalappinol ein, so wird dasselbe rasch gelöst und die Flüssigkeit gesteht nach dem Erkalten bei einer gewissen Concentration zu einem Krystallbrei. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist lassen sich diese Krystalle reinigen und frei von alkalischer Reaction erhalten.

Sie stellen feine, blendend weifse, seideglänzende Nadeln dar, die sich in Wasser und Weingeist lösen. Die wässerige Lösung zeigt stets, selbst wenn man sie durch

*) 1 u. 2, 3 u. 4 und 5 sind von drei verschiedenen Darstellungen durch Schmelzen mit Alkali, 6 ist aus krystallisirtem jalappinolsaurem Baryt, aus Jalappinol dargestellt, erhalten.

einige Tropfen Aetzkali alkalisch macht, ein Opalisiren. Das Salz schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung.

Jalappinolsaures Ammoniak. — Jalappinol oder Jalappinolsäure lösen sich mit Leichtigkeit in Ammoniak. Diese Lösung opalisirt selbst bei bedeutendem Ueberschufs von Ammoniak. Beim Abdampfen verliert sie fortwährend Ammoniak, es bleibt eine amorphe, gallertartige zähe Masse zurück, die neutral reagirt und sich in Wasser löst.

Wird das Abdampfen unterbrochen, wenn die Flüssigkeit bereits ziemlich concentrirt ist, so erstarrt dieselbe nach dem Erkalten zu einer Menge blumenkohlartiger Krystallgruppen. Bei 300facher Vergröfserung nimmt man concentrisch gestellte, ziemlich lose vereinigte, lange, farblose Nadeln wahr.

0,8457 Grm. dieser Krystalle, über Aetzkali im Vacuum getrocknet, gaben, in wässeriger Lösung mit Platinchlorid versetzt, damit abgedampft und mit Aether und Alkohol aufgenommen 0,1377 Platin, entsprechend 4,25 AmO. Sie waren somit nach der Formel

$$C^{32}H^{29}O^{5}, AmO + C^{32}H^{29}O^{5}, HO$$

zusammengesetzt, welche 4,66 AmO verlangt.

In der Lösung des neutral reagirenden Ammoniaksalzes werden durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, Eisen-, Silber- und Kupfersalze Niederschläge hervorgebracht.

Jalappinolsaurer Baryt. — Giefst man in erwärmtes Barytwasser eine heifse Lösung von Jalappinol oder Jalappinolsäure, kocht die alkalisch reagirende Flüssigkeit einige Minuten und filtrirt kochend, so erhält man beim Erkalten in der Flüssigkeit schwimmend ein Barytsalz in weifsen feinen Nadeln. Zur Reinigung werden dieselben einige Male aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt. — Dasselbe Salz erhält man durch Fällen von jalappinolsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum und Umkrystallisiren.

Die Krystalle sind vollkommen weifs, glanzlos; bei 300facher Vergröfserung erscheinen sie als deutlich ausgebildete, concentrisch vereinigte, dünne Nadeln.

Bei 120° getrocknet gaben :

1)	0,6372 Grm.	Substanz	0,1806 BaO, CO^2.	
2)	0,6827 „	„	0,1955 „ „	
3)	0,4681 „	„	0,9652 CO^2 u.	0,3785 HO.
4)	0,4282 „	„	0,8915 „ „	0,3494 „
5)	0,5392 „	„	0,1547 BaO, CO^2.	
6)	0,3436 „	„	0,7119 CO^2 u.	0,2732 HO.
7)	0,3655 „	„	0,7572 „ „	0,2904 „
8)	0,1710 „	„	0,0495 BaO, CO^2.	
9)	0,1174 „	„	0,0344 „ „	

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	56,23	56,74	56,52	56,49	—	—
H	8,98	9,06	8,82	8,81	—	—
BaO	22,33	22,23	22,27	—	22,45	22,74.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$$C^{32}H^{29}O^5, BaO.$$

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C	32	192	56,88	56,50
H	29	29	8,59	8,92
O	5	40	11,87	11,98
BaO	1	76,5	22,66	22,50.

Der jalappinolsaure Baryt löst sich schwer in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, am leichtesten in einer kochenden Mischung von Wasser und Weingeist.

Das Salz schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen unter Aufschäumen und Verbreitung eines stechenden, die Augen reizenden Dampfes verbrennt.

Jalappinolsaures Kupferoxyd. — Eine sehr schwach alkalisch reagirende Lösung von jalappinolsaurem Ammoniak

wurde mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Das Salz ist dunkel-blaugrün, amorph, sehr locker; es schmilzt zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit ohne Wasserverlust, die beim Erkalten zu einer glänzenden, durchscheinenden, spröden Masse erstarrt.

0,6985 Grm. Substanz gaben 0,1310 CuO = 18,75 pC. Die Formel 2 ($C^{32}H^{29}O^5$, CuO) + CuO, HO verlangt 18,24 pC. CuO. Es entstand, offenbar durch den geringen Ueberschufs von Ammoniak, ein basisches Salz.

Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Weingeist.

Jalappinolsaures Bleioxyd. — Versetzt man eine weingeistige Lösung von Jalappinolsäure, zu der einige Tropfen Ammoniak gefügt sind, mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen weifsen, amorphen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit zu Boden setzt. Er wurde mit wässerigem Weingeist, zuletzt mit Wasser gewaschen und bei ungefähr 120° getrocknet, wo er zu einer opaken Masse zusammensinterte.

1) 0,4384 Grm. dieses Salzes gaben 0,1309 PbO.

2) 0,9524 „ „ „ „ 0,2838 „

Die Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel

$C^{32}H^{29}O^5$, PbO.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
PbO	29,95	29,85	29,77.

Es wurde bereits oben erwähnt, dafs bei der Darstellung des Jalappinols durch Kochen mit Mineralsäuren stets ein Product erhalten wird, welches ein Gemenge mehrerer Körper ist. Wenn man das rohe Jalappinol durch Waschen mit Wasser, Lösen in Weingeist und Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle reinigt, so erhält man eine gelblich gefärbte

Substanz, die nie, wie das reine Jalappinol, spröde wird. Bei mehrtägigem Stehen werden darin einzelne Oeltropfen immer sichtbarer, während die gröfsere Masse ein deutlich krystallinisches Gefüge zeigt. Dieses rohe Jalappinol enthält neben Jalappinol und unzersetzter Jalappinsäure einen dritten Körper in sehr geringer Menge, der, wie man sehen wird, ebenfalls ein Glucosid ist.

Kocht man das rohe Jalappinol mit Barytwasser, filtrirt nach dem Erkalten den jalappinolsauern Baryt ab und dampft die Mutterlauge desselben vorsichtig ein, so erhält man ein zweites, viel löslicheres Barytsalz in deutlichen Krystallgruppen, die aus weifsen, seideglänzenden Nadeln bestehen. Wenn bei gehöriger Concentration und längerem Stehen keine solche Krystalle mehr anschiefsen, so läfst sich aus der fast syrupdicken Mutterlauge noch eine Quantität jalappinsaurer Baryt erhalten. Von der erwähnten krystallisirbaren Barytverbindung bekommt man leider nur sehr wenig; beim Verarbeiten mehrerer Pfunde Harz hatte ich nur einige Gramme unter den Händen.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser reinigt man dieses Barytsalz.

Es stellt vollkommen weifse, glänzende, ziemlich grofse (bis zur Länge mehrerer Linien), spröde Krystallnadeln dar, die oft strahlenförmig vereinigt sind. Sie besitzen einen sehr schwach kratzenden, süfslichen Geschmack und schmelzen leicht und ohne Wasserverlust zu einem dünnflüssigen Oele.

Bei 100° getrocknet gaben :

1) 0,2117 Grm. Substanz 0,3925 CO^2 u. 0,1429 HO *).
2) 0,3477 „ „ 0,6443 „ „ 0,2319 „
3) 0,2055 „ „ 0,0315 BaO, CO^2.

*) 1, 2 u. 3 dieselbe Darstellung, ebenso 6 u. 7; 4 und 5 jedes von beiden andere Darstellung.

4) 0,1101 Grm. Substanz 0,0162 BaO, CO^2.
5) 0,1959 „ „ 0,0294 „ „
6) 0,1399 „ „ 0,0212 „ „
7) 0,1778 „ „ 0,0266 „ „

	1.	2.	4.	5.	6.	7.
C	50,59	50,53	—	—	—	—
H	7,51	7,42	—	—	—	—
BaO	11,87 [s].	—	11,42	11,65	11,76	11,62.

Dieses Barytsalz ist in Weingeist und Wasser löslich, sehr löslich in kochendem Wasser. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter lebhaftem Aufschäumen und Verbreitung eines sauren, stechenden, zu Thränen reizenden Rauches. Nimmt man die Zersetzung in einer kleinen Retorte vor, so sammelt sich in einem vorgelegten Reagirrohr ein braungefärbtes Oel von saurer Reaction, das beim Erkalten zum Theil krystallinisch erstarrt. — Säuert man die Lösung dieses Barytsalzes in kochendem Wasser mit Essigsäure schwach an, so trübt sie sich und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von langen, dünnen, concentrisch vereinigten Nadeln. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält keinen Zucker. Durch Waschen und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, durch Lösen in Weingeist und Vermischen mit heifsem Wasser u. s. w. wird diese Substanz frei von Baryt und rein erhalten.

Sie stellt weifse, lange, dünne, biegsame Nadeln dar, die, besonders unter Wasser, seideglänzend sind. Diese Krystalle sind geruchlos, von kratzendem, hinterher süfslichem Geschmack und schwach saurer Reaction. Sie schmelzen in Wasser unter 80° zu einem schwach gelbgefärbten, dünnflüssigen Oele, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Im Vacuum 8 Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet gaben:

1) 0,2837 Grm. Substanz 0,5922 CO^2 u. 0,2250 HO.
2) 0,5703 „ „ 0,4510 HO (die CO^2 ging verloren).

	1.	2.
C	56,44	—
H	8,81	8,78.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Weingeist und Aether, sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Beim Erhitzen verhält sich diese Glucosidsäure wie ihre Barytverbindung. Mit verdünnten Mineralsäuren zum Kochen erhitzt, spaltet sie sich in Jalappinol und Zucker, mit schmelzendem Aetzkali liefert sie Jalappinolsäure und Oxalsäure unter Wasserstoffgasentwickelung, mit concentrirter Salpetersäure Ipomsäure und Oxalsäure, kurz, sie verhält sich gegen diese Agentien wie die Jalappinsäure. Und in der That kann man diesen Körper betrachten als ein intermediäres Product, entstanden bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Jalappinsäure. Diese letztere enthält auf 1 $C^{32}H^{29}O^{5}$ 3 $C^{12}H^{10}O^{10}$, jene Glucosidsäure dagegen auf 1 $C^{32}H^{29}O^{5}$ 2 $(C^{12}H^{10}O^{10})$ + HO; es ist mit andern Worten ein Atom $C^{12}H^{10}O^{10}$ substituirt durch ein Atom HO. Die neue Glucosidsäure hat die Formel

$$C^{56}H^{50}O^{26}$$

und ihre Barytverbindung $C^{56}H^{49}O^{25}$, BaO.

Die analytischen Resultate stimmen damit wie folgt:

Glucosidsäure.

	Aeq.	berechnet		gefunden
C	56	336	56,56	56,44
H	50	50	8,41	8,79
O	26	208	35,03	34,77.

Barytverbindung.

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
C	56	336	50,79	50,56
H	49	49	7,40	7,46
O	25	200	30,25	30,32
BaO	1	76,5	11,56	11,66.

Die Gegenwart dieses Körpers in unzersetzter Jalappinsäure war durchaus nicht nachzuweisen.

Ich führe an dieser Stelle noch einige Analysen eines rohen Jalappinols an, weil dieselben, wenn man die procentische Zusammensetzung der Jalappinsäure, der Glucosidsäure mit 2 Atomen Zucker und des Jalappinols ins Auge fafst, einigermafsen das relative Verhältnifs dieser Körper im rohen Jalappinol erkennen lassen. Natürlich wird dieses bei jeder Darstellung von wechselnder Zusammensetzung sein.

Rohes, nur durch Waschen mit Wasser und durch Kohle gereinigtes Jalappinol gab, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen :

1) 0,2821 Grm. Substanz 0,6564 CO^2 u. 0,2596 HO.
2) 0,2558 „ „ 0,5934 „ „ 0,2376 „

Dasselbe Jalappinol, auf die frühere Weise mit wenig Ammoniak behandelt, liefs reines Jalappinol zurück, während die eben beschriebene Glucosidsäure, Jalappin *) und etwas Jalappinol gelöst wurde. Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° erhielt man eine gummiartig spröde, glänzende, durchsichtige Masse, die folgendes Resultat bei der Analyse gab :

1) 0,2822 Grm. Substanz 0,5962 CO^2 u. 0,2298 HO.
2) 0,2590 „ „ 0,5584 „ „ 0,2124 „
3) 0,2395 „ „ 0,5032 „ „ 0,1944 „

Rohes Jalappinol.

	1.	2.
C	63,45	63,32
H	10,21	10,33.

*) Das Verhalten dieser Substanz gegen Wasser spricht dafür, dafs sie neben Jalappinol und der Glucosidsäure mit 2 Atomen Zucker Jalappin, vielleicht auch Jalappinsäure enthält, denn wenn man sie noch so oft mit Wasser behandelt, so wird dann mit BaO immer noch jalappinsaurer Baryt erhalten. Da nun aber die ursprüngliche Lösung vor der Zersetzung nur Jalappinsäure enthielt, so müfste ein Theil derselben während der Zersetzung zurückgeführt worden sein in Jalappin.

Gummiartige Substanz daraus :

	1.	2.	3.
C	57,61	57,28	57,42
H	9,04	8,95	9,02.

Diese gummiartige Substanz bestand vorzugsweise aus der Glucosidsäure mit 2 Atomen Zucker; sie enthielt nur wenig unzersetztes Glucosid und wenig Jalappinol.

Ipomsäure.

Jalappin, Jalappinsäure und Jalappinolsäure liefern mit Salpetersäure von mittlerer Stärke oder mit rauchender Salpetersäure behandelt Ipomsäure und Oxalsäure. Aus Jalappinolsäure erhält man natürlich verhältnifsmäfsig mehr Ipomsäure und weniger Oxalsäure, als aus den Glucosiden. Der Vorgang bei der Zersetzung und die Operationen zur Reinigung der Ipomsäure sind ganz so, wie ich sie in einer früheren Arbeit über das Harz der knolligen Jalappawurzel *) beschrieben habe.

Auch den dort angeführten Eigenschaften der Ipomsäure habe ich keine hinzuzufügen. Um sie vollkommen zu identificiren, habe ich sie der Elementaranalyse unterworfen.

Bei 100° getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt :

0,2570 Grm. Substanz 0,5569 CO^2 u. 0,2092 HO **).
0,3659 „ „ 0,7957 „ „ 0,2943 „

	1.	2.
C	59,10	59,30
H	9,00	8,94.

Die Zusammensetzung der Ipomsäure läfst sich ausdrücken durch die Formel $C^{10}H^9O^4$; die Formel $C^{20}H^{18}O^8$ glaube ich

*) Diese Annalen LXXXIII, 143.

**) 1 zuerst, 2 zuletzt aus der salpetersauren Flüssigkeit angeschossen, dreimal aus Wasser umkrystallisirt.

vor der Hand nicht annehmen zu dürfen, da ich keine thatsächlichen Beweise für ihre Richtigkeit besitze. Meine früheren Analysen ergaben ein diesen Analysen gleiches Resultat.

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen älteren	neuen
C	10	60	59,40	59,44	59,20
H	9	9	8,91	9,01	8,97
O	4	32	31,69	31,55	31,83.

Convolvulin.

In einer vorläufigen Notiz *) über die Jalappaharze habe ich bereits angeführt, dafs ich mich veranlafst sehe, für das von Kayser und mir früher *Rhodeoretin* genannte Harz des Convolvulus Schiedeanus den Namen *Convolvulin* vorzuschlagen, weil Convolvulin und Jalappin dieselbe Reaction mit concentrirter Schwefelsäure zeigen und beide also mit gleicher Berechtigung diesen Namen führen könnten. Demgemäfs werden auch die Namen für die vom Convolvulin abgeleiteten Körper entsprechend verändert.

Im Verlaufe vorliegender Untersuchung haben sich mir Zweifel gegen die Richtigkeit des von mir für das Convolvulin angenommenen Atomgewichtes erhoben. Bei der grofsen, nicht zu verkennenden Aehnlichkeit zwischen Jalappin und Convolvulin lag die Idee nahe, die Zusammensetzung beider durch homologe Formeln auszudrücken, und ich habe defshalb einige Versuche angestellt. Bei dem Jalappin hatte ich mich überzeugt, wie wenig sichere Anhaltspunkte die Verbindungen der Glucosidsäuren mit Basen zur Bestimmung ihres Atomgewichtes geben. Ich unterwarf defshalb den Paarling des Zuckers im Convolvulin, das Convolvulinol, und sein Verhalten gegen Basen einer Revision. Die Zusammensetzung

*) Diese Annalen XCII, 125.

dieses Körpers hatte ich früher richtig gefunden, hatte aber versäumt, das aus der Verbindung mit Basen wieder abgeschiedene Convolvulinol, die Convolvulinolsäure, zu analysiren. Dadurch war mir der Umstand entgangen, dafs das Convolvulinol unter diesen Verhältnissen ein Atom Wasser verliert. Ferner hatte ich die Verbindung des Convolvulinols mit Baryt dargestellt, indem ich die weingeistige Lösung des Convolvulinols mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzte und den Ueberschufs des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure entfernte. Dadurch entstand ein saures Salz, oder, vielleicht richtiger gesagt, ein Salz, welches freie Convolvulinolsäure enthielt. Diese drei Umstände waren die Hauptursachen meines Irrthums. Ich stelle nun in der Kürze die früheren analytischen Resultate mit den neuen Formeln zusammen und füge einige Versuche hinzu.

Convolvulin, $C^{62}H^{50}O^{32}$,
alte Formel $C^{72}H^{60}O^{36} + HO$.

					Mittel der Analysen *)
C	62	54,87	72	54,74	54,79
H	50	7,37	61	7,37	7,96
O	32	37,76	37	37,52	37,25.

Convolvulinsäure, $C^{62}H^{50}O^{32}$, 3 HO,
alte Formel $C^{72}H^{64}O^{40}$.

					Mittel der Analysen
C	62	52,70	72	52,94	52,60
H	53	7,52	64	7,84	7,92
O	35	39,78	40	39,22	39,48.

Convolvulinsaures Kali.

1) $C^{62}H^{52}O^{34}$, KO + $C^{62}H^{50}O^{32}$.

*) Ich habe mich überzeugt, dafs das Convolvulin zwischen 100 und 150° kein Wasser verliert; der höhere Kohlenstoff, den eine Analyse ergeben, mufs einem zufälligen Umstande zugeschrieben werden.

			Gefunden, Kayser
C	124	52,35	52,98*)
H	102	7,17	7,57
O	66	37,18	36,14
KO	1	3,30	3,31.

2) $C^{62}H^{52}O^{34}$, KO.

			Gefunden, Mayer
C	62	50,05	50,48
H	52	6,98	7,35
O	34	36,62	36,51
KO	1	6,35	5,66.

Convolvulinsaurer Baryt.

1) $C^{62}H^{52}O^{34}$, BaO.

			Mayer
C	62	48,15	48,85**)
H	52	6,73	7,25
O	34	35,35	35,16
BaO	1	9,77	8,74.

2) 3 ($C^{62}H^{51}O^{33}$, 2 BaO) + $C^{62}H^{52}O^{34}$, BaO.

			Mayer
C	248	45,19	45,42
H	205	6,22	6,80
O	133	32,33	31,68
BaO	7	16,26	16,10.

*) Sämmtliche Analysen von Kayser sind in der bereits citirten Abhandlung, diese Annalen LI, 81, zu finden. Den Grund, warum Kayser zu wenig Kali in seiner Verbindung fand, habe ich früher schon angegeben, diese Annalen LXXXIII, 128. — Ich bemerke wiederholt, dafs ich die Analysen dieser verschiedenen Salze hier nur defshalb anführe, um zu zeigen, dafs sie nicht *gegen* die angenommene Formel für das Convolvulin sprechen.

**) Die erste Barytverbindung erhielt ich durch Kochen von überschüssigem Harz mit Barytwasser, sie enthält etwas zu viel organische Substanz, aus gleicher Ursache wie die Kayser'sche Kaliverbindung; die zweite ist ein Gemisch zweier verschiedenen Salze, wie ich sie bei der Jalappinsäure ebenfalls gefunden habe.

Convolvulinsaures Bleioxyd.

$C^{62}H^{50}O^{32}$, 3 PbO.

			Kayser
C	62	36,61	36,81
H	50	4,92	5,33
O	32	25,23	25,15
PbO	3	33,24	32,71.

Convolvulinol.

Convolvulinsäure wurde in ähnlicher Weise mit starker Salzsäure in der Kälte zersetzt, wie diefs bei dem Jalappinol beschrieben ist. Das erhaltene Product besafs die Eigenschaften, die ich früher angegeben. Es krystallisirt bei sehr langsamem Verdunsten aus Alkohol und Aether in undeutlichen Krystallen, Schmelzpunkt 38,5 bis 39°, Erstarrungspunkt 36°. Von schwach saurer Reaction. Ich habe von diesem Körper gesagt, dafs er entschieden sauere Eigenschaften besitzt, insofern er Salze bildet. Welche Veränderung mit ihm dabei vorgeht, wird durch die folgenden Analysen klar. Man ersieht daraus, dafs das Convolvulinol aus seinen Verbindungen mit Basen wieder abgeschieden ein Atom Wasser weniger enthält. Im übrigen hat die Convolvulinolsäure die Eigenschaften des Convolvulinols, nur liegt ihr Schmelzpunkt bei 42 bis 42°,5, ihr Erstarrungspunkt bei 36° und sie besitzt eine stärker sauere Reaction.

Im Sauerstoffgasstrom im Schiff gaben bei 100° getrocknet :

Convolvulinol.

1) 0,3578 Grm. Substanz 0,8630 CO^2 u. 0,3458 HO.

2) 0,3201 „ „ 0,7714 „ „ 0,3100 „

Convolvulinolsäure (aus Barytsalz).

0,2889 Grm. Substanz 0,7260 CO^2 u. 0,2798 HO.

Convolvulinol.

	1.	2.	Frühere Analysen 1.	2.
C	65,79	65,73	65,56	65,38
H	10,73	10,74	10,70	10,72
O	23,48	23,53	23,74	23,90.

Neue Formel $C^{26}H^{24}O^{6}$, HO,

frühere „ $C^{36}H^{34}O^{10}$.

					Mittel der Analysen
C	26	65,82	36	65,45	65,66
H	25	10,55	34	10,30	10,72
O	7	23,63	10	24,25	23,62.

Convolvulinolsäure,

$C^{26}H^{24}O^{6}$.

		berechnet	gefunden
C	26	68,42	68,53
H	24	10,53	10,76
O	6	21,05	20,71.

Convolvulinolsaure Salze.

Convolvulinolsaurer Baryt. — Dargestellt wie der jalappinolsaure Baryt. Das Barytsalz krystallisirt in sehr feinen, sternförmig vereinigten, farblosen Nadeln; es schmilzt ohne Wasserverlust zu einem schwach gefärbten Oele.

Bei 100° getrocknet gaben mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali verbrannt :

1) 0,9349 Grm. Substanz 1,7533 CO^2 u. 0,6950 HO *).
2) 0,1906 „ „ 0,0616 BaO, CO^2.
3) 0,2609 „ „ 0,0850 „ „

Nach diesen Analysen wird die Zusammensetzung dieses Salzes ausgedrückt durch die Formel $C^{26}H^{23}O^{5}$, BaO + aq.;

*) 1 u. 2 dieselbe Darstellung, 3 andere Darstellung.

es enthält bei 100° also ein Aequivalent Wasser mehr, als das entsprechende Salz der Jalappinolsäure.

	Aeq.	Berechnet		Gefunden	
C	26	156	51,23	51,15	—
H	24	24	7,91	8,25	—
O	6	48	15,74	15,52	—
BaO	1	76,5	25,12	25,08	25,29.

Der convolvulinsaure Baryt ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als der jalappinsaure. — Bei stärkerem Erhitzen verhält er sich, wie dieser.

Convolvulinolsaures Kupferoxyd. — Das vollkommen neutrale Ammoniaksalz, dessen wässerige Lösung stark opalisirend war, wurde mit essigsaurem Kupferoxyd, dem einige Tropfen Essigsäure zugefügt waren, gefällt, der Niederschlag bei 100° getrocknet.

Blaugrünes, amorphes Pulver, was zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt.

0,5267 Grm. Substanz gaben 1,1254 CO^2 u. 0,4260 HO.
0,6944 „ „ „ 0,1009 CuO.

	Aeq.	Berechnet		Gefunden
C	26	156	58,21	58,26
H	24	24	8,93	8,98
O	6	48	17,96	18,23
CuO	1	39,6	14,90	14,53.

Das von mir früher analysirte Kupfersalz hatte 15,53 CuO enthalten; es war, wie diefs bei Kupfersalzen häufig stattfindet, eine kleine Quantität basisches Salz beigemischt. Die Zusammensetzung der organischen Substanz in beiden Kupfersalzen ist dieselbe.

Convolvulinolsaures Bleioxyd. — Die früher gefundenen Zahlen für den Bleioxydgehalt dieses Salzes stimmen mit der Formel $C^{26}H^{23}O^5$, PbO.

	Berechnet	Gefunden	
PbO	33,75	33,89	33,82.

Ueber die Constitution von Convolvulin und Jalappin.

Diese beiden Glucoside sind ein neues Beispiel für den in der anorganischen wie in der organischen Chemie von fast allen Chemikern adoptirten Grundsatz, dafs sauerstoffhaltige Körper derselben Reihe, d. h. Körper, die durch eine gewisse Uebereinstimmung und gesetzmäfsige Beziehung in ihren Eigenschaften und durch analoges Verhalten bei Zersetzungsprocessen als Glieder einer Kette characterisirt sind, eine gleich grofse Anzahl Sauerstoffatome enthalten, und dafs ihre Verschiedenheit bedingt werde dort durch die Art des mit dem Sauerstoff verbundenen Atoms, hier durch die Zahl der gleichartigen Atome. Die Atomgruppe dieser Glucoside zerfällt, wenn ich mich dieses Ausdrucks bedienen darf, durch einen leisen Anstofs in Zucker und eine Säure; sie zerfällt, den verschiedenartigsten Agentien unterworfen, stets in diese beiden Körper oder in ihre Zersetzungsproducte. Man ist durch dieses Verhalten allein berechtigt, nach den heutigen Ansichten der Chemiker diese Körper als gepaarte Zuckerverbindungen anzusehen, d. h. die Präexistenz verschiedener Atomgruppen darin anzunehmen. Wenn es für diese Ansicht noch eines weiteren Beweises bedürfte, so könnte er wohl kaum in schlagenderer Weise geliefert werden, als durch die Bildung einer Verbindung, die sich von dem ursprünglichen Glucoside dadurch unterscheidet, dafs von den 3 Atomen $C^{12}H^{10}O^{10}$, mit denen die fettartige Säure gepaart ist, eines ausgetreten und durch 1 Atom HO ersetzt ist.

Wenn es thatsächlich begründet ist, dafs mit einer organischen Säure in diesen sogenannten Harzen Zucker gepaart ist, so entsteht die weitere Frage, welches das atomi-

wie dieses Rochleder bei der Gerbsäure, die in manchen Beziehungen diesen Glucosidsäuren analog ist, ausgesprochen hat; ich glaube im Gegentheil, dafs sie sich gegenseitig stützen und ergänzen.

Bis jetzt stehen diese beiden Glucoside in Beziehung auf ihr chemisches Verhalten vereinzelt da. Es giebt kein Beispiel, dafs ein indifferentes Glucosid durch Wasseraufnahme in eine Säure übergeht, die, wenn sie auch nur sehr schwer Salze von unveränderlicher Constitution bildet, dennoch eine starke Säure ist. Denn sie reagirt so sauer, wie eine Mineralsäure, sie treibt Kohlensäure mit Leichtigkeit aus ihren Verbindungen mit alkalischen Erden aus und sie macht beim Erhitzen mit essigsauren Salzen die Essigsäure frei. Die Glucosidsäuren spalten sich unter Aufnahme von 8 Atomen Wasser in 3 Atome Zucker und einen fettartigen Körper, der sich mit Basen verbindet, und daraus abgeschieden 1 Atom Wasser weniger enthält, indem er in eine fette Säure übergegangen ist. Diese Fettsäure besitzt nur ein Sättigungsvermögen von 1, während das der Glucosidsäure 3 ist. Also umgekehrt, wie bei der Galläpfelgerbsäure. Dort sind 3 Atome Gallussäure mit 1 Atom Zucker gepaart, die Spaltung geht unter Aufnahme von 8 Atomen Wasser vor sich, und die Sättigungscapacität der erhaltenen Gallussäure ist dreimal so grofs, als die der Gerbsäure. Auffallend ist es, dafs die Sättigungscapacität der Glucosidsäure mit 2 Atomen Zucker geringer ist, als die der Jalappinsäure, von der sie abgeleitet werden mufs. Durch den Austritt von $C^{12}H^{9}O^{9}$ geht sie von 3 auf 1 herab. $C^{12}H^{9}O^{9}$ ist die Formel der Glucinsäure.

Vielleicht werden die schönen Untersuchungen von Berthelot, dem es gelungen ist, Mannit mit Fettsäuren zu verbinden, einiges Licht über die Rolle des Zuckers verbreiten, die er in solchen Verbindungen spielt.

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne in der Kürze auf die Art und Weise aufmerksam zu machen, wie Herr Delffs in Heidelberg in der neuesten Auflage seiner organischen Chemie *) die Resultate anderer Chemiker zustutzt. Im LXXXIII. Band dieser Annalen habe ich durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dafs der Hauptbestandtheil des Jalappaharzes aus knolliger Wurzel eine gepaarte Zuckerverbindung ist. Diese Thatsache wurde schon früher von Kayser beobachtet. Trotz dem hat Delffs dieser offenbar wichtigsten chemischen Eigenschaft des Jalappaharzes nicht nur keine Rücksicht getragen **), sondern er hat sogar diesen Körper mit anderen Harzen zusammengeworfen, die weiter keinerlei Beziehungen haben, als dafs sie etwa in Wasser unlöslich, in Weingeist dagegen löslich sind und dafs sie sich zum Theil mit Basen verbinden lassen.

Johnston hat in seiner vor 16 Jahren in den Philosophical Transactions bekannt gemachten Untersuchung über eine Anzahl von Harzen sich darauf beschränkt, die gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel sich gleichartig verhaltenden Körper der Elementaranalyse zu unterwerfen; er hat keine umfassenderen Versuche angestellt, um ihre chemische Constitution und ihre gegenseitige Beziehung zu ermitteln; seine Zahlen haben somit, wie Delffs selbst sagt, nur empirischen Werth. In wiefern er homogene Körper vor sich gehabt hat, weifs ich nicht; nur so viel weifs ich, dafs seine Analysen des Jalappaharzes nicht ganz richtig sind, und dafs sie auf eine Weise ausgeführt sind, die ihm kein richtiges Resultat geben

---

*) Erlangen bei Ferdinand Enke, 1855.

**) Die Seite 258 nur nebenher gemachte Bemerkung, dafs concentrirte Schwefelsäure aus dem Harze einen öligen Körper abscheide, während sich in der Auflösung Zucker befinde, wird keinen Menschen vermuthen lassen, dafs über diesen Gegenstand eine gröfsere Experimentaluntersuchung angestellt worden ist.

konnte. Bei der Art seiner Untersuchung so vieler Substanzen, die, nebenbei gesagt, unglaublich schwer zu reinigen sind, ist es natürlich, dafs er die heterogensten Körper in einer Familie vereinigte. Er ging von der Ansicht aus, dafs ähnliche organische Verbindungen eine gleich grofse Anzahl Kohlenstoffatome enthalten müfsten, dafs sie Oxydationsstufen derselben Funtamentalgruppe seien. Wenn diefs letztere auch für viele der untersuchten Körper richtig sein mag, so ist nichts desto weniger die Idee, die ihn bei der Aufstellung seiner sämmtlichen Formeln leitete, eine heut zu Tage verlassene. Man sollte es für kaum möglich halten, dafs in einem Lehrbuche der organischen Chemie feststehende Thatsachen in solcher Weise unberücksichtigt bleiben, wie diefs in dem angeführten Werke geschehen ist. Man hat dort das Fichten- und Mastixharz mit einem Glucoside in eine Gruppe vereinigt, und beide sogar, wie es scheinen mufs, auf eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome berechnet. Es scheint beinahe, wie wenn es Herrn Delffs unbekannt wäre, dafs das von Johnstôn und das von mir untersuchte Harz zwei verschiedene Körper sind, die von zwei verschiedenen Pflanzen abstammen*), wenigstens wird jeder, der sich in seinem Buche darüber Aufschlufs holen will, die Ansicht bekommen, dafs beide identisch seien, und dafs nur zwei verschiedene Formeln von zwei verschiedenen Chemikern berechnet seien. Schon Kayser hat auf die Verschiedenartigkeit, zugleich aber auch auf die grofse Aehnlichkeit beider Harze aufmerksam gemacht, und es scheint doch sehr ungereimt, solche Körper mit andern zu vereinigen, die man als durch Oxydation aus Kohlenwasserstoffen entstanden betrachtet. Das kann man wahrscheinlich keine Zusammenstellung des Analogen nennen! Die Herabsetzung

---

*) Jeder Droguist und Apotheker kennt die Unterschiede der Jalappawurzel und der Jalappastengel.

des von mir früher angenommenen Atomgewichtes des Jalappins von Laurent *) und Delffs hat bereits ihre thatsächliche Berichtigung gefunden.

Ebenso, wie mir, ist es andern Chemikern ergangen. Für das Aesculin stellt Delffs eine neue Formel auf. Er hat es im Jahre 1851 analysirt, aber, wie es scheint, keinen Versuch gemacht, die Constitution dieses Körpers aus seinen Zersetzungsproducten zu erforschen, trotz dem, dafs der Gedanke nahe lag, es möge dieser indifferente Körper von hohem Sauerstoffgehalt ein Glucosid sein. Das Verdienst, diese Thatsache constatirt zu haben, kommt den Herren Rochleder und Schwarz **) und Herrn Zwenger ***) zu. Wenn auch die Analysen dieser Chemiker noch Zweifel über den Kohlenstoffgehalt des Aesculins †) lassen, so steht die Zusammensetzung des im Aesculin mit Zucker gepaarten Körpers durch die übereinstimmenden Analysen dieser drei Chemiker fest, und es ist in keinem Falle erlaubt, für diesen Körper eine Formel ($C^{10}H^{4}O^{4}$) zu berechnen, die 62,50 C und 4,16 H verlangt, während fünf sehr gut stimmende Analysen, in Prag und Marburg ausgeführt, im Mittel 60,69 C und 3,51 H ergaben. Es spricht ja gegen jede Erfahrung, 0,6 H mehr anzunehmen, als die Analyse ergeben hat. Die Formel $C^{42}H^{24}O^{26}$ hat an sich durchaus nichts Unwahrscheinliches, und es mufs Herrn Delffs überlassen bleiben, seine Formel experimentell zu bewahrheiten.

Auch für das von Kawalier untersuchte Arbutin ††)

*) Compt. rend. XXXV, 380 bis 381.

**) Diese Annalen LXXXVII, 186.

***) Diese Annalen XC, 63.

†) Ich mufs bemerken, dafs es nicht möglich war, in meinen Glucosiden den Kohlenstoff mit chromsaurem Blei allein richtig zu erhalten; er fiel 2 bis 3 pC. zu niedrig aus, und schwankte sehr.

††) Berichte der Wiener Academie IX, 290.

und sein Spaltungsproduct, das Arctuvin, findet man im angeführten Lehrbuche eine andere Formel; die für das Arctuvin aufgestellte Formel verlangt ein Procent Kohlenstoff mehr, als Kawalier gefunden hat.

Im Jahre 1837 hat Quevenne*) eine einzige Analyse der Polygalasäure oder des Senegins bekannt gemacht. Auf diese eine Analyse wird nun ohne Weiteres eine Formel berechnet, die nicht einmal damit stimmt, denn sie verlangt 56,00 C und 6,66 H. Aus den neuesten Untersuchungen Bolley's **) geht hervor, dafs „die Verhandlungen über diesen Gegenstand noch nicht geschlossen sind". Mit seinen Analysen stimmt die Delffs'sche Formel noch weniger. Jeder, der sich mit der Untersuchung derartiger Körper beschäftigt hat, weifs, wie schwierig sie rein darzustellen sind, und wie viele Mittel man anwenden mufs, um eine wirkliche Ueberzeugung über ihre Zusammensetzung sich zu verschaffen. Man wird kaum das Verfahren rechtfertigen können, mit einer gewissen Zuversicht Formeln aufzustellen, durch die mit dem Gegenstande weniger Vertraute zu der Ansicht verleitet werden, diese Körper seien ein völlig erforschtes Land. Die Redaction dieser Annalen hat bereits im XXVIII. Band auf die Unzulänglichkeit der Quevenne'schen Untersuchung aufmerksam gemacht und die neusten Versuche haben dieses Urtheil gerechtfertigt.

Was endlich das Smilacin betrifft, so ist nirgends bewiesen, dafs dasselbe ein Glucosid ist. Delffs selbst sagt : die salzsaure Lösung wird in der Wärme weinroth und gallertartig, *ohne Zweifel* findet gleichzeitig eine *Bildung* von Traubenzucker statt. Ich halte die Vermuthung, dafs das Smilacin ein Glucosid ist, für sehr wahrscheinlich, aber sie mufs bewiesen

---

*) Journ. de Pharmacie XXIII, 270.

**) Diese Annalen XC, 211 und XCI, 117.

werden, ehe man dasselbe als solches betrachtet. Wo würde ein ähnliches Verfahren, von mehreren Chemikern ausgeführt, hinführen! Delffs hat eine Formel auf zwei Analysen von Petersen *) basirt, die allerdings mit der Berechnung gut stimmen, aber er hat dabei übersehen, dafs Poggiale **) fast gleichzeitig 12 Analysen dieses Körpers publicirt hat, die im Durchschnitt 1 pC. weniger ergeben haben. Ich weifs nicht, warum die Poggiale'schen Analysen weniger Anspruch auf Richtigkeit haben sollen, als die von Petersen. Es scheint mir, dafs man die Differenzen durch das Experiment aufklären mufs.

Man sieht, bei näherer Betrachtung zerfällt diese ganze Reihe homologer Glucoside, und es mufs Herrn Delffs anheim gegeben werden, ihre Wahrheit nach der Hand zu beweisen.

Eben so willkürlich, wie bei den oben angeführten Körpern, verfährt Delffs mit den Formeln für die sogenannten Gerbstoffe. Er hat nach einer von Laurent ***) ausgesprochenen Ansicht für 4, resp. 5 dieser Körper homologe Formeln angenommen. Auf die Wahrscheinlichkeit einer Homologie hat Strecker †) in seiner Untersuchung über die Galläpfelgerbsäure aufmerksam gemacht, aber er hat sie bis jetzt nicht durch Formeln ausgedrückt, weil man nach dem Principe, das in den Naturwissenschaften Geltung hat, eine Theorie nur auf Thatsachen bauen darf.

---

*) Diese Annalen XV, 74.

**) Diese Annalen XIII, 84; aus dem Journ. de Pharm.

***) Gerhardt sagt über die Laurent'schen Formeln: »M. Laurent présume avec raison, que les différents tannins sont homologues; cepandant les formules, que ce chimiste a cru devoir assigner à ces corps, *ne me semblent pas conformes à l'expérience.*« Traité de chimie organique III, 846.

†) Diese Annalen XC, 376.

Durch diese Arbeit von Strecker ist dargethan, dafs die Formel von Delffs für die Galläpfelgerbsäure in jedem Falle falsch ist, denn sie verlangt 51,4 C und 3,86 H, während Strecker im Mittel von zehn vortrefflichen Analysen 52,3 C und 3,7 H gefunden hat.

Ueber saures schwefligsaures Quecksilberoxyd; von Dr. *W. Wicke.*

Nur das neutrale schwefligsaure Quecksilberoxyd war bis dahin bekannt, dessen Zusammensetzung nach Gmelin zwischen HgO, SO^2 und 2 HgO, SO^2 schwankt, je nach dem Sättigungsgrade des salpetersauren Quecksilberoxyds, welches mit schwefligsaurem Alkali gemischt wurde.

Das saure schwefligsaure Quecksilberoxyd ist auf die Weise sehr leicht zu erhalten, dafs man das Chlorid in festem Zustande mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron übergiefst. Es findet sogleich eine lebhafte Einwirkung statt, welche die Abscheidung des genannten Salzes zur Folge hat. Diefs stellt sich als ein weifses schweres krystallinisches Pulver dar, das aus mikroscopisch kleinen, traubenartig verwachsenen Würfeln besteht.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erwärmen erfolgt natürlich Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Trocken erhitzt beginnt es schon unter 100° sich zu schwärzen; metallisches Quecksilber zurücklassend.

Die wässerige Lösung wird in der Kälte nur durch Kali, unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes gefällt.

Ammoniak bringt erst beim Erwärmen einen feinpulverigen weifsen Niederschlag hervor. Kohlensaure Alkalien lassen die Lösung unverändert.

1,097 Grm. des Salzes, über Schwefelsäure getrocknet, wurden in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt. Das erhaltene Schwefelquecksilber bei 130° getrocknet wog 0,7 Grm. Darin sind enthalten 0,6034 Quecksilber. Diese entsprechen 55 pC.

Die Formel HgO, 2 $SO^2 + HO$ erfordert 55,24 pC. Quecksilber. Das Salz ist demnach wie das entsprechende Kalisalz zusammengesetzt.

Andere Chlormetalle werden durch das saure schwefligsaure Natron nicht in ähnlicher Weise wie das Quecksilberchlorid zersetzt.

Untersuchung des Schwefelwassers von Sandefjord;

von *Adolph Strecker* und *Hermann Strecker*.

Sandefjord, ein im Aufschwung begriffener Badeort im südlichen Norwegen, liegt (unter 59° 8′ nördlicher Breite und 27° 55′ östlich von Ferro) an dem Ende eines schmalen, über eine deutsche Meile langen Fjords, der in den Skager Rak genannten Theil der Nordsee ausmündet.

Ueberall, wo man in der Nähe des Ufers ein Bohrloch bis zum Niveau des Fjords niedersenkt, trifft man auf Wasser, welches durch seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff und Salzen sich auszeichnet. Fortwährend steigen Luftblasen in dem Wasser auf, welche wir wegen des geringen Durchmessers des Bohrlochs nicht sammeln und untersuchen konnten. Ueberhaupt mufsten wir auf eine Untersuchung der in dem Wasser absorbirten Gase (mit Ausnahme der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs) verzichten, da wir das Wasser nicht erhalten konnten, ohne dafs es in Berührung mit atmosphärischer Luft gekommen war.

Das Wasser, wie es an der Quelle mittelst einer Druckpumpe gesammelt wurde, war klar, wenig gelblich gefärbt, von starkem Geruch nach Schwefelwasserstoff, neutraler Reaction und salzig-bitterem Geschmack. Die Temperatur des Wassers war am 28. Juni 1853, Morgens 11 Uhr = + 10°,3 C., während die der Luft = 16°,5 C. war.

Das spec. Gew. des Wassers ist bei 20° C. $= \frac{149,7265}{147,4350} = 1,0155.$

In luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt, schieden sich mit der Zeit schwarze Flocken (Schwefeleisen) ab; bei Zutritt der Luft wurde das Wasser milchig getrübt, unter Ausscheidung von Schwefel.

Durch die qualitative Analyse wurde das Vorhandensein folgender Stoffe erwiesen :

a. *Basen.* Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul.

b. *Säuren.* Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

c. *Organischer Substanz.*

Ammoniak, Borsäure, Jod und Salpetersäure waren nur in sehr kleiner, quantitativ nicht bestimmbarer Menge vorhanden. Die übrigen Stoffe wurden quantitativ nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt und jede Bestimmung zwei- bis viermal wiederholt; aufserdem wurden die gewöhnlichen Controlleversuche angestellt *).

*) Die ausführliche Darstellung der Analyse findet man in dem Werkchen : Das chemische Laboratorium der Universität Christiania, und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen, herausgegeben von Adolph Strecker.

1000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten :		1 Pfund Wasser = 7680 Gran enthält :
a. Nichtflüchtige Bestandtheile :		
Chlornatrium	16,8877	Gran 129,697
Chlormagnesium	2,2149	„ 17,010
Brommagnesium	0,0639	„ 0,491
Schwefelsaures Kali	0,5282	„ 4,056
Schwefelsauren Kalk . . .	0,5821	„ 4,471
Einfach-kohlensaure Magnesia	0,6814	„ 5,223
Einfach-kohlensauren Kalk .	0,5446	„ 4,182
Einfach-kohlens. Eisenoxydul	0,0466	„ 0,358
Einfach-kohlens. Manganoxydul	0,0080	„ 0,062
Thonerde	0,0068	„ 0,052
Kieselsäure	0,0274	„ 0,210
Organische Materie	0,2271	„ 1,744
	21,8187	167,556.
Direct gefunden	21,8084.	
b. Flüchtige Bestandtheile :		
Kohlensäure	0,6337	
Schwefelwasserstoff	0,0176.	

Die Zusammensetzung des Schwefelwassers von *Sandefjord* nähert sich hiernach von allen untersuchten Quellen am meisten denen von *Dobberan*, von denen es jedoch in manchen Beziehungen (namentlich durch gröfseren Gehalt an Salzen) abweicht. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff ist gröfser als der des *Aachener* Schwefelwassers (wenn man das darin enthaltene Schwefelnatrium als Schwefelwasserstoff berechnet), aber kleiner als der des *Nenndorfer* Wassers (nach Wöhler's Untersuchung).

Die Menge der Kohlensäure in dem Wasser ist mehr als hinreichend, um mit den einfach-kohlensauren Salzen doppelt-kohlensaure Salze zu bilden.

1000 Vol. Wasser enthalten beim Normalbarometerstand und der Temperatur der Quelle 10°,3 C. 332,1 Vol. freie Kohlensäure und 12,01 Vol. Schwefelwasserstoff.

Analyse des Wassers in dem Fjord.

Die Zusammensetzung des Schwefelwassers, die Lage der Quelle und das Niveau derselben (welches annähernd mit dem Niveau des Meeres übereinstimmt) zeigen deutlich, dafs das Schwefelwasser dem Meerwasser seine Entstehung verdankt. Zur näheren Ergründung der Bildungsweise des Schwefelwassers haben wir das Wasser des Fjords einer quantitativen Analyse unterworfen.

Die qualitative Analyse ergab die gewöhnlichen Bestandtheile des Meerwassers, namentlich : *Kali*, *Natron*, *Magnesia*, *Kalk*, *Eisenoxydul*, *Thonerde*, *Ammoniak*, *Kohlensäure*, *Phosphorsäure*, *Borsäure*, *Schwefelsäure*, *Chlorwasserstoffsäure*, *Bromwasserstoffsäure*, *Jodwasserstoffsäure*, *organische Substanz*. Von diesen Bestandtheilen ist die Borsäure früher noch nicht nachgewiesen worden; es gelingt diefs aber leicht beim Ansäuern des mit kohlensaurem Natron eingedampften Rückstandes und Prüfung mit Curcumapapier, welches beim Trocknen eine intensiv braune Färbung annimmt.

Das spec. Gewicht des Wassers ist bei einer Temperatur von 17° C. $= \frac{149,117}{147,435} = 1,0114$.

1000 Gew.-Theile Wasser enthalten :

Chlornatrium	10,9115
Chlormagnesium	1,4934
Brommagnesium	0,0338
Schwefelsaures Kali . . .	0,3908
Schwefelsaure Magnesia . .	0,4812
Schwefelsauren Kalk . . .	0,6449
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,0194
Thonerde	0,0033
Kieselsäure	0,0134
	13,9917.
Direct gefunden	14,0279.

Die Zusammensetzung des Salzwassers aus dem Fjord vergleicht sich in folgender Weise mit der des Wassers aus der Nordsee. Das Wasser der Nordsee enthält in 1000 Theilen

nach der Analyse von Clemm *)	Salze	30,8
„ „ „ „ v. Bibra **)	„	34,4
„ „ „ „ Mulder ***)	„	21,7
„ „ „ „ „	„	26,3.
Das Wasser des Fjords		14,0.

Forchhammer hat bekanntlich durch vielfältige Versuche nachgewiesen, dafs der absolute Gehalt an Salzen in dem Meerwasser wechselt, und dafs insbesondere in der Nähe der Küste, selbst kleiner Inseln, eine merkliche Abnahme des Salzgehaltes stattfindet. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn das Wasser an dem Ende des eine Meile langen und zuweilen nur ein paar hundert Fufs breiten Fjords eine beträchtlich geringere Menge von Salzen enthält, obgleich dieser keinen Flufs und nur nahe an dem Eintritt des Fjords in das Meer einen kleinen Bach aufnimmt.

Zur Vergleichung der Zusammensetzung der gelösten Mineralbestandtheile mit den in dem Meerwasser gelösten Salzen haben wir dieselben auf 100 Theile berechnet (und dabei zur leichteren Uebersicht das schwefelsaure Kali in Chlorkalium, sowie die entsprechende Menge von Chlormagnesium in schwefelsaure Magnesia verwandelt):

---

*) Diese Annalen XXXVII, 111.

**) Ebendaselbst LXXVII, 90.

***) Scheik. Onderzoekingen. 6de Deel. p. 28.

	100,0 Theile des trockenen Salzrückstandes enthalten :						
	NaCl	MgCl	BrMg	KCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	SiO_2
Sandefjord	77,9	9,1	0,2	2,4	5,4	4,6	0,1
Nordsee (Mulder) . .	78,5	9,4	0,2	1,0	6,4	4,4	0,01
Nordsee (v. Bibra) . .	74,8	10,6	1,0	3,8	5,1	4,7	—
Nordsee (Helgoland's Küste nach Backs)	77,4	9,2	—	3,3	6,5	3,6	—
Kanal (Schweitzer) .	76,7	10,4	0,1	2,2	6,5	4,0	—

Obgleich das Wasser des Fjords noch nicht halb so viel Salze enthält, als das Wasser in der offenen Nordsee, so ist doch das Verhältnifs der Salze in beiden nahe übereinstimmend, und wir vermuthen, dafs die Abweichungen gröfstentheils von den Fehlern der Analysen herrühren. Mulder hat schon die Ansicht ausgesprochen, dafs das Meerwasser im Allgemeinen dieselben Salze enthalte, und dafs nur die Menge, aber nicht die Zusammensetzung des aus dem Meerwasser erhaltenen festen Rückstandes wechsle.

Das Wasser des Fjords entsteht nach obigen Angaben aus dem Meerwasser, indem letzteres entweder einen Theil seines Salzgehaltes verliert, oder durch unterirdische Zuflüsse verdünnt wird. Die erste Annahme möchte sich kaum begründen lassen, und wir müssen uns für die zweite entscheiden. In diesem Falle mufs das Wasser, welches zu dem Meerwasser tritt, fast frei von Mineralbestandtheilen sein. Diefs ist aber mit den meisten Wässern in Norwegen, welche aus Granit oder Syenit *) kommen, der Fall; so enthält das Wasser in Christiania nur eine fast verschwindende Menge von Salzen in Lösung, so dafs es weder mit Chlorbaryum,

*) Die Gebirgsformationen bei Sandefjord gehören zu dem Gebiet des Zirkonsyenits.

noch mit salpetersaurem Silberoxyd den geringsten Niederschlag giebt. Es enthält dagegen eine kleine Menge von Kieselsäure und organische Substanzen gelöst; das Wasser des Fjords enthält gleichfalls mehr Kieselsäure als das Seewasser.

Entstehung des Schwefelwassers.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Schwefelwassers mit der des Wassers aus dem Fjord, so findet man:

1) dafs das Schwefelwasser reicher an festen Bestandtheilen ist, und zwar in dem Verhältnifs von 1,55 : 1. Die Menge des Chlors in beiden Wassern steht gleichfalls in dem Verhältnifs von 1,55 : 1;

2) dafs das Schwefelwasser eine grofse Menge kohlensaurer Salze (Kalk- und Magnesiasalze besonders) enthält, die in dem Wasser des Fjords fast ganz fehlen;

3) dafs das Schwefelwasser eine geringere Menge von Schwefelsäure enthält, wogegen Schwefelwasserstoff vorhanden ist, der in dem Wasser des Fjords fehlt;

4) dafs das Schwefelwasser organische Substanzen gelöst enthält, die in dem Seewasser fast völlig fehlen.

Unter der Voraussetzung, dafs das Schwefelwasser aus dem Wasser des Fjords entsteht, müfste letzteres (wegen 1) entweder eine Concentration in dem Boden des festen Landes (etwa durch Verdunsten) erleiden, oder eine gewisse Menge von Chlornatrium aufnehmen, oder endlich müfste das Wasser des Fjords zu wechselnden Zeiten einen verschiedenen Gehalt an Salzen zeigen. Es ist denkbar, dafs alle drei Ursachen gleichzeitig einwirken und den Gehalt an Chlornatrium und anderen Salzen in dem Schwefelwasser vermehren; am Wahrscheinlichsten scheint es aber, dafs durch herrschende Winde ein mehr oder weniger reichhaltiges Wasser in dem Fjord bedingt ist.

Um die Veränderung, welche das Wasser des Fjords bei seiner Verwandlung in Schwefelwasser erleiden mufs, deutlicher übersehen zu können, haben wir die Hauptbestandtheile beider Wasser auf die gleiche Menge (100 Gew.-Th.) Chlor berechnet :

	Wasser des Fjords	Schwefelwasser	Unterschied beider
Chlor	100,0	100,0	—
Brom	0,38	0,46	+ 0,08
Schwefelsäure	11,48	4,91	— 6,57
Natron	75,54	75,57	+ 0,03
Kali	2,76	2,40	— 0,36
Kalk	3,47	4,53	+ 1,06
Magnesia	11,02	10,76	— 0,26
Eisenoxydul	0,17	0,27	+ 0,10
Schwefelwasserstoff .	0	0,15	+ 0,15
Kohlensäure	Spur	10,56	+ 10,56
Organische Substanz .	Spur	1,91	+ 1,91.

Die Hauptunterschiede finden sich im Gehalt an Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kalk und organischer Substanz, und diese sind der Art, dafs sie gleichzeitig durch Einwirkung einer organischen Substanz, welche kohlensauren Kalk enthält, erklärt werden können. Die organische Substanz reducirt die schwefelsauren Salze, wodurch lösliche Schwefelmetalle entstehen; die hierdurch, oder durch einen Fäulnifsprocefs des organischen Stoffs entstandene Kohlensäure bildet doppelt-kohlensaure Salze mit Kalk und Magnesia, macht Schwefelwasserstoff frei und löst gleichzeitig kohlensauren Kalk auf. Ein Theil der organischen Substanz löst sich in dem Wasser auf.

Das Vorhandensein einer organischen Substanz mit kohlensaurem Kalk (Muscheln) an dem Ufer des Fjords ist aber keineswegs hypothetisch. In der That lagert sich an dem

Ende des Fjords noch gegenwärtig, da wo derselbe sich zuletzt verflacht und keine Strömung stattfindet, fortwährend ein mit organischen Stoffen gemengter Schlamm, *Gytje* genannt, ab, und es läfst sich mit Bestimmtheit voraussetzen, dafs auch an der flach sich erhebenden Küste ähnliche ältere Ablagerungen sich finden werden. Das Ufer von Sandefjord hat nämlich in dem letzten Jahrhundert eine ziemlich rasche Erhebung *) erlitten, so dafs der alte Meerboden jetzt als ein thoniger, mit organischen Stoffen imprägnirter Sand das Ufer bildet, worin die Schwefelquellen liegen.

In diesen abgelagerten Schichten findet nun die Verwandlung des Seewassers in Schwefelwasser statt; in der That trifft man an jeder Stelle des Ufers durch Graben bis zum Niveau des Fjords auf Schwefelwasser, wie vielfache gebohrte Brunnen zeigen. Bei hohem Wasserstand werden selbst die in der Stadt gelegenen Brunnen brack.

Dafs die meisten Schwefelwasser auf ähnliche Weise durch Einwirkung organischer Stoffe auf gelöste schwefelsaure Salze entstehen, hat man allgemein angenommen; es ist aber kein Beispiel bekannt gewesen, in welchem das ursprüngliche Wasser und das daraus hervorgegangene Schwefelwasser mit einander verglichen werden konnten. Was die gefundenen unbedeutenden Unterschiede in dem Gehalt an Eisen, Magnesia, Kali und Brom betrifft, so mögen sie zum Theil von den unvermeidlichen Fehlern der Analysen herrühren, andererseits aber läfst es sich voraussetzen, dafs aus den Ablagerungen des Seewassers einzelne Bestandtheile aufgelöst, andere aber zurückgehalten werden, wodurch verhältnifsmäfsig unbedeutende Veränderungen in dem Verhältnifs der gelösten Stoffe folgen.

---

*) Nach der Mittheilung von Herrn Dr. Thaulow liegt die Stelle, in deren unmittelbarer Nähe vor nicht sehr langer Zeit die holländischen Schiffe landeten und ausluden, jetzt weit in der Stadt.

Während der Gehalt an Schwefelsäure um 6,57 abgenommen hat, findet sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff nur um 0,15 vermehrt, es hat daher eine Abscheidung von Schwefel stattgefunden. Diese findet ihre Erklärung in dem bedeutenden Eisengehalt der Ablagerung des Fjords, welcher mit einem Theil des Schwefels Schwefelkies bilden kann. Die Entstehung von Schwefelkies durch Einwirkung von organischen Substanzen auf schwefelsaure Salze in Gegenwart von Eisensalzen ist schon häufig beobachtet worden; der Thon in der Nähe von Sandefjord zeigt sich besonders reich an Schwefeleisen, so dafs er erhitzt unter Zutritt der Luft fortbrennt.

Analyse der Gytje.

In der Nähe der Küste bei Sandefjord, da wo das Ufer sich verflacht und nur wenige Fufs mit Wasser bedeckt ist, findet sich ein mit organischen Stoffen innig gemengter feiner Schlamm, *Gytje* genannt, den man sammelt und beim Baden zum Einreiben als ein sehr wirksames Mittel anwendet. Derselbe ist, so lange er vom Wasser bedeckt bleibt, schwarz gefärbt, wird aber an den Stellen, welche bei niedrigem Wasserstand trocken werden, heller gefärbt, indem eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft stattfindet*). Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dafs ähnliche Ablagerungen auch in früheren Zeiten stattfanden, und dafs der thonige, mit organischen Theilen gemengte Sand, in welchem die Schwefelquellen sich finden, so lange er von dem Wasser bedeckt war, eine ähnliche Beschaffenheit zeigte.

Da die Gytje mit Salzwasser durchdrungen ist, so wird sie natürlich, je nachdem sie mehr oder weniger feucht ist,

---

*) In Berührung mit Luft entwickelt die Gytje eine reichliche Menge von Kohlensäure.

eine wechselnde Zusammensetzung besitzen. Zur Analyse nahmen wir dieselbe in dem Zustande, in welchem sie zum Baden benutzt wird, mischten eine gröfsere Menge derselben möglichst sorgfältig, und nahmen eine Probe davon, die wir trockneten und fein pulverisirten. Obgleich sich Muschelschalen in dem Schlamm vertheilt finden, so enthielt doch der Theil, den wir zur Analyse verwendeten, keine sichtbare Menge davon, und bei der Behandlung mit Salzsäure entwich keine bestimmbare Menge von Kohlensäure. Wir bestimmten in der Gytje den Gehalt an organischer Substanz, Wasser, sowie in Wasser und Salzsäure löslichen Theilen, während der unlösliche Theil, aus Sand und theilweise zersetztem Thon bestehend, nicht weiter untersucht wurde.

Es enthalten 100 Gewichtstheile Gytje (bei 100° getrocknet):

SiO_3	1,39	16,29 pC. in Wasser und in Salzsäure lösliche Stoffe.
CaO	1,31	
Fe_2O_3	4,15	
Al_2O_3	1,25	
MgO	1,18	
ClNa	4,18	
KO	0,78	
SO_3	2,05	
C	3,99	9,92 pC. organische Substanz und Wasser.
H	0,61	
N	0,46	
O	4,86	
Unlöslich	73,80	Sand und zersetzter Thon.
	100,00.	

Hinsichtlich der Zusammensetzung weicht die Gytje in vielen Beziehungen von anderen Ablagerungen aus dem Meerwasser ab; wie es scheint bildet sie sich nur da, wo das Ufer sich verflacht, ohne jedoch bei dem niedrigsten

Wasserstande trocken zu werden. Die in der Normandie als wichtiges Düngmittel angewandten „Tangues“ unterscheiden sich in manchen Beziehungen von der Gytje, namentlich insofern sie eine grofse Menge von kohlensaurem Kalk enthalten.

Nach den Analysen von Pierre*) enthält der an der Küste der Normandie gesammelte Seeschlamm zwischen 24 und 52 pC. kohlensauren Kalk, und 38 bis 73 pC. in Säuren unlöslichen Rückstand; dagegen ist er weit ärmer an organischen Stoffen und an Stickstoff, als die Gytje : die flüchtigen und brennbaren Stoffe betragen nämlich darin zwischen 0,6 und 7,3 pC., und der höchste Gehalt an Stickstoff beträgt 0,16 pC.

Dafs die Gytje, die aufser bei Sandefjord, noch an anderen Orten in Norwegen vorkommt, als ein trefflicher Dünger sich anwenden lassen wird, möchte aus den mitgetheilten Resultaten sich ergeben, und wir wollen es nicht unterlassen die Aufmerksamkeit der Agronomen auf diesen Gegenstand zu lenken.

Ueber die Pipitzahoïnsäure, einen eigenthümlichen Pflanzenstoff;

von *Mason C. Weld* aus Connecticut.

Eine kleine Menge einer als *Pipitzahoïnsäure* **) bezeichneten Substanz wurde mir von Prof. v. Liebig zum Zwecke

*) Annales de Chimie et de Phys. XXXVII, 125.

**) Nach einer Mittheilung des Herrn Schaffner in Mexico wurde diese Substanz von Herrn Dr. Leopold Rio de la Loza, Professor der Chemie und Pharmacie daselbst, entdeckt und aus einer

näherer Untersuchung übergeben. Dieselbe bestand aus feinen nadelförmigen goldfarbigen Blättchen; sie war löslich in Weingeist, unvollständig löslich in absolutem Alkohol, Aether und Wasser. Da die reine Säure sich in wasserfreiem Alkohol und Aether leicht löst, liefs sie sich von einer beigemengten braunen harzartigen Substanz befreien. Bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt die Pipitzahoïnsäure in Büscheln blätteriger Krystalle; aus der Lösung in Aether krystallisirt sie in kleinen glänzenden schief-rhombischen Tafeln, welche weiter keine Abänderungsflächen zeigten; die Winkel der Basis waren 84° und 96°, die Neigung der Basis zu den Prismaflächen 94°, aber bei der Kleinheit der Krystalle konnten die Messungen nur annähernde sein. Deutliche Spaltbarkeit zeigt sich parallel der gröfseren Diagonale; die Krystalle sind sehr leicht zerbrechlich. Die Säure ist goldfarben, sie bleibt an der Luft unverändert; sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, aus welchen Lösungen sie durch Wasser als eine voluminöse gelbe Masse gefällt wird. Sie schmilzt bei etwa 100° zu einer rothen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt; bei einer nur wenig über 100° erhöhten Temperatur verflüchtigt sich die Säure ohne Zersetzung, und condensirt sich zu goldgelben Blättchen.

Drei Analysen der Säure, wobei zuletzt Sauerstoff durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde, gaben folgende procentische Zusammensetzung :

Wurzel dargestellt, welche seit Jahren von den Eingeborenen des Thales der Stadt Tenango im Staate Toluca als angenehmes und energisches Purgirmittel angewendet wird. Die Wurzel ist nach ihrer Abstammung von der Jalappa verschieden und wird von den Eingeborenen mit Raiz del Pipitzahuac bezeichnet; daher der Name, den Herr de la Loza dem daraus isolirten krystallinischen Stoffe gegeben hat. Herr de la Loza erhielt diese Säure unrein schon durch trockene Destillation der Wurzel, besser durch Ausziehen mit Alkohol und Krystallisation.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,24	72,04	73,00
Wasserstoff	8,27	8,40	7,94
Sauerstoff	18,49	19,56	19,06
	100,00	100,00	100,00.

Nach der Formel $C_{30}H_{20}O_{6}$ berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	72,58
Wasserstoff	8,06
Sauerstoff	19,35
	100,00.

Aetzende Alkalien, kohlensaure Alkalien und alkalische Erden bewirken in den Lösungen der Säure eine intensive Purpurfärbung, durch Bildung von Salzen, welche wahrscheinlich neutrale sind. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die durch ihre Bildung hervorgebrachte Färbung ist empfindlich und characteristisch. Bei dem Abdampfen ihrer Lösungen in absolutem Alkohol scheiden sich purpurfarbige Flocken aus, welche nach vollständigem Verjagen des Alkohols als ein firnifsartiges Blättchen zuückbleiben.

Bei Zusatz von Barytwasser zu der alkoholischen Lösung der Säure scheidet sich das Barytsalz als eine dunkel-purpurfarbige körnige Masse aus, welche in Alkohol und sehr wenig in Wasser löslich ist. Dieses Salz läfst sich von überschüssigem Baryt nicht in der Art befreien, dafs man durch seine Lösung Kohlensäure leitet, denn aus dem Salz wird die Säure selbst schon durch Einwirkung der Kohlensäure ausgeschieden, wobei die durch das Salz der Flüssigkeit mitgetheilte intensive Färbung verschwindet. Auch das Kalksalz, das Natronsalz und das Bleioxydsalz werden in alkoholischer Lösung durch Kohlensäure zersetzt.

Das neutrale Natronsalz — dargestellt durch Behandlung der Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol mit reinem kohlensaurem Natron — giebt bei Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd, essigsaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd das Blei-, Kupfer- oder Silbersalz.

Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether; es hat eine dunkle grünlichbraune Farbe; es konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern wurde aus der alkoholischen Lösung mittelst Wasser gefällt, vollständig ausgewaschen, und über Schwefelsäure getrocknet. Eine mit 0,2045 Grm. ausgeführte Analyse gab

Kohlenstoff	0,1285 Grm.	= 62,83 pC.
Wasserstoff	0,014 „	6,84 „
Kupfer	0,02275 „	11,12 „

0,1441 Grm. von diesem Salz gaben 0,0208 Kupferoxyd, entsprechend 0,0166 Kupfer oder 11,52 pC. 0,141 Grm. gaben 0,02 Kupferoxyd, entsprechend 11,31 pC. Kupfer.

Der Formel $C_{30}H_{19}CuO_6$ entsprechen die Procentgehalte

Kohlenstoff	64,59
Wasserstoff	6,81
Kupfer	11,36
Sauerstoff	17,22.

Bei dem Erhitzen des Kupfersalzes schmilzt dasselbe ziemlich weit über 100°, und Kupferoxyd scheidet sich dann ab, während ein Theil der Säure zersetzt, ein anderer unverändert verflüchtigt wird. — Die vorstehende Analyse wurde durch Verbrennen des Salzes in einem Strome von Sauerstoff ausgeführt, und während der Operation wurden einige Tröpfchen der geschmolzenen Flüssigkeit durch eine schwache Explosion in einen kälteren Theil der Verbrennungsröhre geworfen, worauf vermuthlich der Verlust an Kohlenstoff in der Analyse beruht.

Das Silbersalz ist dunkel-purpurfarbig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. 0,2248 Grm. gaben 0,066 Silber, entsprechend 29,35 pC. Nach der Formel $C_{30}H_{19}AgO_6$ berechnen sich 30,42 pC. Bei dem Erhitzen schmilzt dieses Salz und metallisches Silber scheidet sich ab.

Das Bleisalz liefs sich nur schwierig rein erhalten, wahrscheinlich wegen der Existenz eines basischen Salzes neben dem neutralen Salz. Eine kleine Menge eines anscheinend reinen Salzes schied sich bei dem Stehen einer alkoholischen Lösung aus; nur 0,0388 Grm. wurden erhalten, welche 0,0184 Bleioxyd = 0,01708 Blei = 44,02 pC. Blei gaben. Der Formel $C_{30}H_{18}Pb_2O_6$ entsprechen 45,7 pC. Blei, so dafs das untersuchte Salz ein basisches gewesen zu sein scheint.

Die ungemein kleine Menge Substanz, welche zu meiner Verfügung stand, liefs eine ausgedehntere Untersuchung nicht zu.

Nachträgliche Notiz in Betreff der Bereitungsweise des Ferrum pulveratum.

In Bezug auf die im XCIV. Bd. S. 125 dieser Annalen angegebene Bereitungsweise des Ferrum pulveratum kann noch bemerkt werden, dafs man nicht nöthig hat, den Eisenvitriol vorher zu entwässern.

Ein anderes, vielleicht noch zweckmäfsigeres Verfahren zur Bereitung dieses Präparats besteht darin, dafs man das oxalsaure Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas zum schwachen Glühen erhitzt. Dieses durch seine citrongelbe Farbe so ausgezeichnete Salz wird bekanntlich ganz leicht erhalten durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer heifs gesättigten

Lösung von freier Oxalsäure. Das getrocknete Salz wird in Wasserstoffgas sehr rasch und bei so schwacher Hitze zu grauem metallischem Eisen reducirt, dafs man die Operation bequem in einem Glasrohr vornehmen kann. Indessen mufs man aber doch zuletzt bis zum sichtbaren Glühen erhitzen, weil sonst das Eisenpulver pyrophorisch wird. Ist es, wenn man es ausschüttet, im Geringsten noch warm, so entzündet es sich, selbst wenn es vorher zum Glühen erhitzt worden war.

W.

Ueber die Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze der Magnesiareihe in Wasser;

von *Ed. Tobler,*

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

(Hierzu Tafel III.)

Veranlassung zu vorliegender Arbeit gab eine von Hrn. Prof. Dr. Weltzien unternommene Untersuchung über die Isomorphie der Vitriole *); sie hatte den Zweck, nicht nur die Kenntnifs der Löslichkeitsverhältnisse jener Salze überhaupt zu vervollständigen, sondern besonders auch festzustellen, ob die Uebereinstimmung, welche diese Verbindungen in so mannigfacher Weise zeigen, auch bezüglich ihrer Löslichkeit bei verschiedener Temperatur in irgend einer Beziehung hervortritt.

Die Entscheidung folgender Fragen sollte angestrebt werden :

1) *Zeigen die Löslichkeitscurven der fraglichen Salze irgend etwas Gemeinschaftliches* u. s. w. 2) Da diese Salze sämmtlich mit 7 Mol. Krystallwasser krystallisirt erhalten werden können, da ferner 1 Mol. Wasser durch schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd ersetzt werden kann : *Haben diese eintretenden schwefelsauren Alkalien irgend etwas Bestimmendes in Bezug auf die Löslichkeit?*

*) Diese Annalen XCI, 293.

Es zeigten diese Löslichkeitsbestimmungen einige Schwierigkeiten, indem sich einerseits die Untersuchung auch auf eine Salzreihe (die Eisenvitriole) erstreckte, bei welcher, um eine höhere Oxydation durch die atmosphärische Luft zu verhüten, diese abgehalten werden mufste; anderseits die Untersuchungen zum Theil mit relativ geringen Mengen von Material ausgeführt werden mufsten.

Den aus diesen genannten Umständen hervorgehenden Anforderungen wurde durch folgenden Apparat, Taf. III, Fig. 1, zu genügen gesucht.

A bezeichnet das Kölbchen, welches das zu untersuchende Salz nebst dem Lösungswasser aufnimmt; es fafst bis zu dem in der Zeichnung angedeuteten Niveau gefüllt beiläufig 100^{cc} Flüssigkeit. Ungefähr 70 bis 100 Grm. der Salze genügten für je ein Dutzend Bestimmungen.

Dieses Kölbchen A ist mittelst eines dreifach-durchbohrten Korkes geschlossen und steht durch eine heberartige Röhre a mit dem kleinen Lösungsreservoir B in Verbindung, welches gleichfalls mit einem dreifach-durchbohrten Kork versehen ist. Der Heber a reicht nicht bis auf den Boden des Kolbens A, sondern das Ende desselben ist in das Röhrenstück e, welches den Boden des Kolbens berührt und in dessen unteres Ende ein lockerer Asbestpfropf eingefügt ist, zur Verhütung des Eindringens von Salztheilchen einschoben. Der Thermometer c ist, um ihn möglichst vor dem Zerbrechen zu schützen, in ein kurzes Glasröhrenstück geschoben und durch ein übergestreiftes Caoutchoucrohr darin festgehalten.

Das Kölbchen A ist mit dem Reservoir B durch einen zweiten Heber b verbunden, dessen längerer Schenkel in dem Korke des Reservoirs B in ganz ähnlicher Weise befestigt ist, wie der Thermometer im Kolben A.

Der kürzere Schenkel von b ist in dem Korke des Kölbchens A so eingefügt, dafs zwischen demselben und dem Kork

der Luft der Durchgang gestattet ist. Bei dieser Einrichtung kann der Heber b mit Leichtigkeit höher und tiefer gestellt, oder auch mit dem kürzeren Schenkel aus dem Korke von A ganz ausgezogen werden. In dem Kork des Reservoirs B ist endlich eine Röhre d zum Einleiten von Wasserstoffgas angebracht.

Das Ansaugen des Hebers a kann an dem Ende der Röhre d mit dem Munde geschehen, indem gleichzeitig der kürzere Schenkel von b aus dem Kork des Kolbens A herausgenommen und mit dem Finger verschlossen wird. Ist der Haupthebèr a angesogen, so mufs sich in den beiden Gefäfsen die Flüssigkeit ins Niveau stellen, wobei stets die concentrirteren Schichten vom Boden des Kolbens A nach dem Reservoir B geführt werden. Leitet man von der Röhre d aus einen Gasstrom durch den Apparat, so wird derselbe durch B und den Heber b seinen Weg nach A nehmen und durch die Luft durchlassende Einfügungsstelle im Korke von A nach Aufsen entweichen. Es wird sich dabei das Niveau in den communicirenden Gefäfsen nicht herstellen können, sobald während der Gasströmung das untere Ende des langen Schenkels von b unter dem Niveau der Flüssigkeit im Kolben A steht.

Ist der Gasstrom mäfsig, so wird der lange Heberschenkel b einen Augenblick von übergesogener Lösung geschlossen, indem eine kleine Compression des Gases durch die noch nicht in Rückströmung begriffene Flüssigkeit erfolgt. Einen Augenblick später macht sich aber auch schon die Wirkung des Gasdrucks auf die Flüssigkeit in B geltend und hat nun zwei Wege (durch Heber a und b), die nachgesogene Flüssigkeit zurück zu drängen.

Der Gasdruck mufs gleichzeitig auf beide Wege wirken, allein da der Widerstand (bei gleichem Lumen der Heberröhren) auf Seite des Hebers a durch den eingeschobenen

Asbestpfropf bedeutend vergröfsert ist, so kann sich im Heber a nur eine Andeutung einer rückströmenden Bewegung zeigen, während der aufgefangene Ueberschufs in einigen Tropfen durch den Hülfsheber b nach A zurückgeworfen wird. Ist in dieser Weise der Ueberschufs in dem Reservoir B beseitigt und damit der Gasdruck aufgehoben, so wird neues Uebersaugen und nachfolgendes Rückwerfen des Ueberschusses in continuirlichem Kreislauf erfolgen müssen.

Es versteht sich, dafs neben dem Abschlufs der atmosphärischen Luft hierbei gleichzeitig eine möglichst zweckmäfsige Bewegung der Lösung veranlafst wird.

Der ganze Apparat wird bis in die Höhe der Korke in ein zu erwärmendes Wasserbad eingesetzt, wodurch eine gleichmäfsige Einwirkung beliebiger Temperaturgrade leicht ermöglicht werden kann.

Hat die beschriebene Circulation der Lösung die nöthige Zeit bei einem bestimmten Temperaturgrad stattgehabt, so kann eine Portion der Lösung zu quantitativer Bestimmung ihres Salzgehalts abgezogen werden. Letzteres bewirkt der unter dem Einflufs des Gasstroms stehende Apparat von selbst, wenn der Heber b mit dem kürzeren Schenkel aus dem Kork von A ausgezogen und hierauf mit dem längeren Schenkel tiefer in das Reservoir B abwärts gerückt wird, wobei die durch den Gasdruck entleerte Lösung zu Bestimmungen aufgefangen werden kann, ohne dafs eine Oeffnung des Apparats nöthig würde.

Ist eine Abhaltung der Atmosphäre nicht gefordert, so kann die Lösung in einem einfachen, mit einem Thermometer versehenen Kölbchen erfolgen. Oefteres Schütteln wird an die Stelle der geregelten Strömung des vorbeschriebenen Apparats zu treten haben. Zweckmäfsig wird auch hier die zu Bestimmungen angewandte Lösung erst einer Filtration durch Asbest unterworfen, wozu der kleine Saugapparat Taf. III, Fig. 2 dienen kann.

Es stellt a das Gefäfs dar, in welches die Lösungsprobe aufgenommen wird und das auch unmittelbar zur Wägung benutzt werden kann. Dem Gefäfs a ist ein Kork angepafst, der eine Heberröhre b, mit einer kleinen Kugelerweiterung c und eine kurze Saugröhre d besitzt. Wird mit dem Munde bei d angesogen, so dringt die Lösung durch die feine Spitze von b nach dem Gefäfs a, nachdem sie bei c eine Filtration durch Asbest erlitten hat. Zur Erneuerung des Asbestes ist die Röhre b aus zwei Stücken gefertigt und bei b durch Caoutchouc verbunden, erhält aber zur gröfseren Unbeweglichkeit der durchschnittenen Röhre und um gleichzeitig ein Losreifsen des Asbestes zu verhüten, eine dem Lumen der Röhre entsprechend engere Röhre e (wie die Zeichnung erkennen läfst) eingefügt.

Mit Hülfe dieser beiden Apparate wurden die Bestimmungen ausgeführt. Für die Einwirkung des Lösungsmittels auf die zu lösenden Krystalle wurde für je einen Temperaturgrad 1 bis 1½ Stunde Zeit als zureichend erachtet. Die quantitativen Bestimmungen des Salzgehalts der erhaltenen Lösungen wurden den Verhältnissen entsprechend verschieden ausgeführt. Die Eisensalze wurden mit übermangansaurem Kali mafsanalytisch bestimmt. Bei der Mehrzahl der übrigen Bestimmungen wurde dagegen die Fällung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt der Berechnung zu Grunde gelegt. Für einige Salze endlich, nämlich für schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak und schwefelsaures Nickeloxydul wurde zur Berechnung der Weg des zur Trockne Verdampfens der Lösung gewählt, nachdem specielle Versuche über das Verhalten der Lösungen bei dieser Behandlung hier die Anwendbarkeit bestätigt hatten.

Folgende Zusammenstellung zeigt die erlangten Resultate, sämmtlich für wasserfreie Salze (d. h. für die einfachen Vitriole abzüglich 7 Mol. und für die Doppelsalze 6 Mol. Krystallwasser) als in 100 Theilen Wasser gelöst berechnet.

	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pC.	Temp.	pO.
FeO, SO^3 + 7 aq.	0°	15,8	10°	19,9	12°	21,3	20°	26,0	21°	27,4	30°	32,6	37°	36,5	45°	42,9	55°	47,0	70°	56,5
FeO, SO^3 + KO, SO^3 + 6 aq.	0	19,6	10	25,4	14½	29,1	16	30,9	25	36,5	35	41,0	40	45,0	55	56,1	65	59,3	70	64,2
FeO, SO^3 + AmO, SO^3 + 6 aq.	0	12,2	12	17,5	20	21,6	30	28,1	36	31,8	45	36,2	55	40,3	60	44,6	65	49,8	75	56,7
ZnO, SO^3 + 7 aq. (nach Poggiale . .	0	43,0	10	48,4	20	53,1	30	58,4	40	63,5	50	68,7	60	74,2	70	79,2	80	84,6	90	89,8
ZnO, SO^3 + 7 aq. (eigene Bestimmung.	0	41,3	—	—	20	53,0	25	54,6	—	—	50	66,9	—	—	75	80,4	—	—	—	—
ZnO, SO^3 + KO, SO_3 + 6 aq.	0	12,6	10	18,7	15	22,5	25	28,8	36	39,9	45	51,2	50	54,0	58	67,6	65	81,3	70	87,9
ZnO, SO^3 + AmO, SO^3 + 6 aq.	0	7,3	10	8,8	13	10,0	15	12,5	20	12,6	30	16,5	45	21,7	60	29,7	75	37,8	85	46,2
MgO, SO^3 + 7 aq. (nach Gay-Lussac .	0	25,8	10	30,5	20	35,0	30	39,8	40	45,2	50	49,7	60	55,9	70	60,4	80	65,1	90	70,3
MgO, SO^3 + 7 aq. (eigene Bestimmung.	0	24,7	—	—	—	—	25	37,1	40	47,0	—	—	55	52,8	—	—	—	—	—	—
MgO, SO^3 + KO, SO^3 + 6 aq.	0	14,1	10	19,6	20	25,0	30	30,4	35	33,2	45	40,5	55	47,0	60	50,2	65	53,0	75	59,8
MgO, SO^3 + AmO, SO^3 + 6 aq.	0	9,0	10	14,2	15	15,7	20	17,9	30	19,1	45	25,6	50	30,0	55	31,9	60	36,1	75	45,5
NiO, SO^3 + 7 aq.	2	30,4	16	37,4	20	39,7	23	41,0	31	45,3	41	49,1	50	52,0	53	54,4	60	57,2	70	61,9
NiO, SO^3 + KO, SO^3 + 6 aq.	0	5,3	10	8,9	14	10,5	20	13,8	30	18,6	36	20,4	49	27,7	55	32,4	60	35,4	75	45,6
NiO, SO^3 + AmO, SO^3 + 6 aq.	3½	1,8	10	3,2	16	5,8	20	5,9	30	8,3	40	11,5	50	14,4	59	16,7	68	18,8	85	28,6
CoO, SO^3 + 7 aq.	3	26,2	10	30,5	20	36,4	24	38,9	29	40,0	35	46,3	44	50,4	50	55,2	60	60,4	70	65,7
CoO, SO^3 + KO, SO^3 + 6 aq.	0	19,1	12	30,0	15	32,5	20	39,4	25	45,3	30	51,9	35	55,4	40	64,6	49	81,3	—	—
CoO, SO^3 + AmO, SO^3 + 6 aq.	0	8,9	10	11,6	18	15,2	23	17,1	35	19,6	40	22,3	45	25,0	50	28,7	60	34,5	75	43,3
CuO, SO^3 + 5 aq. (nach Poggiale . .	0	18,2	10	20,9	20	23,5	30	26,6	40	30,3	50	34,1	60	38,8	70	45,1	80	53,1	90	64,2
CuO, SO^3 + 5 aq. (eigene Bestimmung.	0	17,0	—	—	20	24,3	—	—	35	28,6	—	—	54	36,1	—	—	—	—	—	—

Tafel III zeigt diese Zahlenausdrücke in bekannter Weise graphisch dargestellt. Es entsprechen diese zu stetigen Linien construirten Curven dem Ausdruck der Löslichkeit in so weit, dafs die Differenzen zwischen den obigen gefundenen Zahlen und den als wahrscheinlichen Mittelwerthen gezogenen Linien nirgends über 2½ pC. unter sich abweichen. Hatten sich bei Erstbestimmungen gröfsere Abweichungen ergeben, so wurden die Bestimmungen bis zur Erzielung übereinstimmender Resultate wiederholt. Für das schwefelsaure Zinkoxyd und schwefelsaure Kupferoxyd sind die Angaben von Poggiale*), für die schwefelsaure Magnesia die Bestimmungen von Gay-Lussac**) zu Grunde gelegt worden, nachdem sich einzelne eigene Bestimmungen mit denselben übereinstimmend zeigten.

Die in solcher Weise erhaltenen Resultate lassen jedoch weder etwas Gemeinsames unter den ermittelten Löslichkeitscurven, noch etwas Bestimmendes hinsichtlich der eintretenden schwefelsauren Alkalien erkennen.

Im Allgemeinen dürfte sich nur ergeben, dafs die Curven der einfachen Vitriole in geraden Linien verlaufen (das nicht zu dieser Gruppe gehörende schwefelsaure Kupferoxyd kann z. B. auch in Hinsicht seiner Löslichkeitscurve diesen Salzen nicht angehören), dafs die Ammoniak - Doppelsalze unter diesen sämmtlichen Salzen, mit Ausnahme des schwefelsauren Nickeloxydul-Kali, die geringste Löslichkeit zeigen, und endlich, dafs für die Kali-Doppelsalze die Löslichkeit mit der Temperaturerhöhung sich zunehmend steigert, so dafs die Löslichkeit dieser Salze in stark aufsteigenden Curven ausgedrückt werden mufs.

---

*) Berzelius' Jahresbericht 1844, S. 149.

**) L. Gmelin, Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II. Bd., S. 234.

Analyse des Veratrins;

von *G. Merck.*

Das Veratrin ist von Couërbe und von Pelletier u. Dumas analysirt worden. Ersterer erhielt im Mittel 69,6 pC. Kohlenstoff und 7,2 pC. Wasserstoff (auf C = 6 umgerechnet) und stellte dafür die Formel $C_{34}H_{43}N_2O_6$ (H = 0,623) auf. Letztere erhielten 65,76 pC. Kohlenstoff und 8,54 pC. Wasserstoff (auf C = 6 umgerechnet).

Die Verschiedenheit dieser Zahlen und der Umstand, dafs es mir gelang, das Veratrin in hinreichender Menge schön krystallisirt, also im Zustand vollkommener Reinheit darzustellen, während die erwähnten Chemiker mit einem harzartigen Körper arbeiteten, veranlafsten mich, dasselbe einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen.

Das zur Analyse verwandte Veratrin wurde auf folgende Weise dargestellt :

Eine verdünnte Auflösung von reinem käuflichem Veratrin in möglichst wässerigem Weingeist wurde im Wasserbade bei gelinder Wärme verdunstet, wobei sich ein Theil in Gestalt eines weifsen krystallinischen Pulvers, mit einer braunen harzigen Masse vermischt, ausschied; letztere konnte durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernt werden. Durch Lösen des so erhaltenen krystallinischen Veratrins in höchst rectificirtem Weingeist und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung erhielt ich es in mitunter ¼ Zoll grofsen Krystallen, welche die Gestalt von rhombischen Prismen zeigten *).

*) Uebrigens ist die Ausbeute im Verhältnifs zum angewandten amorphen Veratrin eine sehr geringe, und defshalb wohl anzunehmen, dafs letzteres eine Mischung der reinen Base mit Harz ist, und möchte die Anwesenheit dieses Harzes die Ursache sein, dafs man aus der Lösung des gewöhnlichen Veratrins in Weingeist keine, oder nur sehr schwierig Krystalle erhält.

Die im Anfang vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle verwittern bald an der Luft, werden porcellanartig und sehr zerreiblich. In kochendem Wasser sind sie unlöslich, werden aber dadurch trüb und verlieren ihre Form, ohne zu schmelzen. In Weingeist und Aether, namentlich in letzterem, sind sie leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färben sie dieselben erst gelb, dann schön carminroth. Mit concentrirter Salzsäure geben sie namentlich beim Erwärmen eine tief dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich kleine Oeltröpfchen bilden. Die verdünnten Säuren neutralisirt das Veratrin vollkommen und giebt damit farblose Lösungen, die zu einer gummiartigen Masse austrocknen. Couërbe hat das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisirt erhalten, es gelang mir dieses aber nicht.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen in viel Wasser löslichen, mit Goldchlorid einen unlöslichen und mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag.

Das bei 100° getrocknete Veratrin gab mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt folgende Resultate :

I. 0,2885 Grm. gaben 0,6848 Kohlensäure und 0,2296 Wasser.

II. 0,2607 Grm. gaben 0,6167 Kohlensäure und 0,2006 Wasser.

III. 0,2650 Grm. gaben 0,6315 Kohlensäure und 0,2090 Wasser.

IV. 0,2705 Grm. gaben 0,6447 Kohlensäure und 0,2120 Wasser.

V. 0,370 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,3270 Platinsalmiak.

Diese Zahlen führen mit Berücksichtigung des aus dem Goldsalze abgeleiteten Atomgewichtes zu der Formel :

$$C_{64}H_{52}N_2O_{16},$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt ;

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{64}	384	64,86	64,73	64,51	64,99	65,00	—
H_{52}	52	8,78	8,84	8,55	8,76	8,70	—
N_2	28	4,73	—	—	—	—	5,5
O_{16}	128	21,63	—	—	—	—	—
	592	100,00.					

Veratringoldchlorid.

Die salzsaure Lösung von Veratrin wurde mit einer Lösung von Goldchlorid im Ueberschufs versetzt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen in heifsem Weingeist gelöst, woraus es sich nach dem Erkalten in gelben seideglänzenden feinen Krystallen ausschied, welche durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Krystallisirenlassen gereinigt und bei 100° getrocknet wurden.

I. 0,3551 Grm. Substanz gaben 0,5379 Grm. Kohlensäure und 0,1908 Grm. Wasser.

II. 0,3335 Grm. Substanz gaben 0,5020 Grm. Kohlensäure und 0,1775 Grm. Wasser.

III. 0,8858 Grm. Substanz hinterliefsen 0,1863 Grm. Gold.

IV. 0,4178 " " " 0,0872 " "

V. 0,3257 " " " 0,0680 " "

VI. 0,5140 " " " 0,1093 " "

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_{64}H_{52}N_2O_{16}HCl + AuCl_3,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{64}	384	41,25	41,31	41,05	—	—	—	—
H_{53}	53	5,69	5,97	5,91	—	—	—	—
N_2	28	3,01	—	—	—	—	—	—
O_{16}	128	13,75	—	—	—	—	—	—
Au	196,4	21,09	—	—	21,03	20,87	20,87	21,26
Cl_4	141,6	15,21	—	—	—	—	—	—
	931	100,00.						

Schwefelsaures Veratrin.

Veratrin wurde in geringem Ueberschufs mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, die vollkommen neutrale Lösung von dem Ungelösten abfiltrirt und über Schwefelsäure verdunsten lassen. Nach dem Trocknen stellte das Salz eine farblose gummiartige, leicht zerreibliche und beim Reiben electrisch werdende Masse dar. Es wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,2203 Grm. Substanz gaben 0,4805 Grm. Kohlensäure und 0,1805 Grm. Wasser.

II. 0,3025 Grm. Substanz gaben 0,6595 Grm. Kohlensäure und 0,2300 Grm. Wasser.

III. 0,6995 Grm. Substanz gab 0,1275 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,5910 Grm. Substanz gab 0,1092 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_{64}H_{52}N_2O_{16}, HOSO_3,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{64}	384	59,90	59,48	59,45	—	—
H_{53}	53	8,26	9,10	8,44	—	—
N_2	28	4,38	—	—	—	—
O_{17}	136	21,22	—	—	—	—
SO_3	40	6,24	—	—	6,26	6,33.

Verbrennung organischer Körper mittelst chromsauren Bleioxyds und sauren chromsauren Kalis*);

von Dr. *Mayer*.

In der zweiten Auflage seiner Anleitung zur Analyse organischer Körper**) sagt Prof. v. Liebig S. 32 bis 33, wo er von der Methode der Verbrennung kohlenreicher und schwer verbrennlicher Körper mittelst chromsauren Bleioxyds spricht: „Setzt man dem chromsauren Bleioxyd etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes saures chromsaures Kali zu, so erhält man eine noch leichter (als das chromsaure Bleioxyd) zusammenbackende Masse, in welcher die am schwierigsten verbrennenden Körper vollständig verbrennen.“ Diese Methode der Verbrennung wurde zuerst von Richardson bei seiner Untersuchung über die Zusammensetzung der Steinkohle***) im Jahre 1837 auf den Rath Liebig's versucht; man hat sie damals wieder verlassen, weil bei dem früheren Atomgewicht des Kohlenstoffs (76,4) stets zu hohe Zahlen für diesen Körper gefunden wurden und weil man diese Thatsache durch einen Fehler der Methode bedingt glaubte. Später analysirte

*) Ich habe meinen Assistenten Dr. Mayer veranlafst, zu der Methode der Verbrennung organischer Substanzen mit saurem chromsaurem Kali, welche vortreffliche Resultate giebt und alle zusammengesetzten Apparate für die Verbrennung in Sauerstoffgas entbehrlich macht, einige Beispiele zu geben, welche genügen dürften, um derselben die verdiente Verbreitung zu verschaffen. Die Verbrennungen, auch der schwer verbrennlichsten Substanzen, gehen ganz vollkommen bei einer verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur vor sich. Der einzige Nachtheil, den sie mit sich führt, ist, dafs man eine Verbrennungsröhre nur ein einziges Mal brauchen kann.

J. L.

**) Braunschweig, bei Vieweg und Sohn, 1853.

***) Diese Annalen XXIII, 42.

Soubeiran *) die Verbindungen von Zucker mit alkalischen Erden auf diese Weise. Vor mehreren Jahren habe ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. v. Liebig, diese Art der Verbrennung bei der Untersuchung des Jalappaharzes **) angewendet. Seit dieser Zeit bot sich mir im Liebig'schen Laboratorium vielfach Gelegenheit dar, die verschiedenartigsten Körper mit dieser Mischung zu verbrennen. Die Verbrennung ist ebenso vollständig, wie die im Sauerstoffgasstrom, während die Apparate und die Ausführung den Vorzug der ungleich gröfseren Einfachheit haben. Diese Methode dürfte namentlich denen dienlich sein, die nicht im Besitze des complicirten und kostspieligen Apparates sind, wie er bei der Verbrennung im Sauerstoffgasstrom nach dem von Erdmann und Marchand abgeänderten Verfahren von Hefs in Anwendung kömmt.

Besonders vortheilhaft wendet man die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali bei der Analyse von Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit organischen, sowohl stickstofffreien, als stickstoffhaltenden Körpern an. Mit Kupferoxyd gemischt liefern solche Verbindungen, wie bekannt, ungleiche Mengen von Kohlenstoff bei der Verbrennung, und es hält selbst mit chromsaurem Bleioxyd in vielen Fällen sehr schwer, denselben mit Schärfe und Sicherheit zu bestimmen. Im Sauerstoffgasstrom im Schiff lassen sich die Verbindungen der Alkalien und des Baryts analysiren, es bleiben neutrale kohlensaure Salze im Rückstand, deren Kohlensäure in Rechnung gezogen werden kann; Kalkverbindungen aber lassen sich nicht mit Sicherheit analysiren, weil der Kalk wechselnde

*) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 469.

**) Diese Annalen LXXXIII, 124.

Mengen von Kohlensäure zurückhält. Die Analye stickstoffhaltender, namentlich stickstoffreicher Körper im Sauerstoffgasstrom in einer an beiden Enden offenen Röhre ist dagegen immer mit viel Schwierigkeiten verknüpft, weil eine Oxydation des vorgeschlagenen metallischen Kupfers nicht leicht zu verhüten ist, besonders bei Körpern, die im Anfang viele Producte der trockenen Destillation liefern, bei deren Verbrennung man also einen starken Gegendruck aus dem Gasometer geben mufs. Der einzige Mifsstand ist die gröfsere Menge von Stickoxydgas, die sich bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali entwickelt, im Vergleich zur Verbrennung mit Kupferoxyd allein. Die Menge dieses Gases ist aber wohl nicht gröfser, als bei der Verbrennung im Sauerstoffgasstrom. Man mufs defshalb eine mindestens 7 bis 8'' lange Schicht von metallischem Kupfer vorschlagen und dieselbe fortwährend in lebhaftem Glühen erhalten. Bei der Ausführung der Analyse verfährt man ganz so, wie mit chromsaurem Bleioxyd allein.

Man füllt, nachdem die Mischung und die Nachspülung in die Verbrennungsröhre gebracht sind, den vordern Theil derselben zweckmäfsig mit stark geglühtem, körnigem Kupferoxyd. Dieses bietet bei der Verbrennung den sich entwickelnden Gasen eine gröfsere Oberfläche dar, als das chromsaure Bleioxyd. Gegen Ende der Verbrennung giebt man starkes Feuer. Die Mischung schmilzt dann vollkommen. Man darf nicht versäumen, die Verbrennungsröhre mit dünnem Messingblech zu umwickeln, weil sich selbst die besten böhmischen Röhren stark biegen, wenn die Masse geschmolzen ist, und dadurch schliefslich ein Durchsaugen von Luft unmöglich wird.

Folgende Analysen mögen für die Genauigkeit der beschriebenen Methode sprechen:

Passauer Graphit.

1) 0,3102 Grm. Substanz gaben im Sauerstoffgasstrom im Schiff verbrannt 0,8613 CO^2.

2) 0,3706 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt 1,0304 CO^2.

Weifses Roheisen von Concordiahütte.

3) 1,8030 Grm. Substanz gaben im Sauerstoffgasstrom mit Kupferoxyd gemischt verbrannt 0,2660 CO^2.

4) 1,9150 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt 0,2884 CO^2.

Zucker-Baryt.

5) 0,6570 Grm. Substanz gaben im Sauerstoffgasstrom im Schiff verbrannt 0,5494 CO^2; mit Hinzurechnung der CO^2, die an den Baryt gebunden war, 0,6148 CO^2.

6) 0,8207 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt 0,7670 CO^2.

0,8434 Grm. Substanz gaben 0,3758 BaO, CO^2.

Cyamelursaures Kali.

7) 1,1475 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt verbrannt 0,8576 CO^2 und 0,0124 HO.

8) 1,1188 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt 0,8886 CO^2 und 0,0064 HO.

	1.	2.	3.	4.	5.	6*).
C	75,98	75,82	4,03	4,10	25,51	25,49.

	7. a.	7. b.	8**).	berechnet
C	20,38	25,65	21,65	21,47
H	0,12	0,12	0,06	0,00.

*) Im Schiff blieb also BaO, CO^2 zurück.

**) a directes Ergebnifs der Analyse, b mit Hinzurechnung der CO^2, die an Kali gebunden wäre, wenn KO, CO^2 zurückbliebe.

Ueber einige Acetyl- und Phosphorverbindungen;

von *H. Ritter.*

Die folgenden Versuche habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Limpricht ausgeführt.

Acetylchlorür. — Die von Gerhardt angegebene Bereitungsweise dieser Verbindung, nämlich 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 3 Aeq. essigsaures Natron einwirken zu lassen, lieferte mir nicht die erwartete Ausbeute, weil immer eine bedeutende Menge Essigsäureanhydrit entstand; die Bildung des letzteren wurde zwar vermindert, wenn das essigsaure Natron nach und nach in das Oxychlorid gebracht wurde, aber ganz vermieden wurde sie dennoch nicht.

Aus Eisessig und Phosphorsuperchlorid läfst sich dagegen das Acetylchlorür leicht in grofser Menge rein erhalten.

Man giefst auf das in einer tubulirten Retorte befindliche gewogene Phosphorsuperchlorid in kleinen Portionen eine äquivalente Menge Eisessig; es erfolgt jedesmal Aufbrausen, von Entwickelung des salzsauren Gases herrührend, und ein grofser Theil des Acetylchlorürs destillirt über. Den Rest und das gebildete Phosphoroxychlorid treibt man durch gelindes Erwärmen in die Vorlage, und trennt durch Destillationen mit eingesenktem Thermometer beide Flüssigkeiten; diese Trennung läfst sich leicht ausführen, da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten weit auseinander liegen. Das zuletzt noch übrig bleibende Gemenge kann man verwerthen, indem man es durch Destillation mit essigsaurem Natron in Essigsäureanhydrit überführt.

Essigsäureanhydrit liefert mit Phosphorsuperchlorid ebenfalls Acetylchlorür, es tritt hierbei aber keine Salzsäure auf :

$$\underset{\text{Eisessig.}}{C_4H_4O_4} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorür.}}{C_4H_3ClO_2} + PCl_3O_2 + HCl$$

$$\underset{\text{Essigsäure-anhydrid.}}{C_8H_6O_6} + PCl_5 = \underset{\text{2 Aeq. Acetylchorür.}}{2\,(C_4H_3ClO_2)} + PCl_3O_2$$

Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür üben keine Reaction auf den Eisessig aus.

Acetylbromür. — Wird 1 Aeq. Eisessig mit 1 Aeq. Phosphorsuperbromid zusammengebracht, so zeigen sich dieselben Erscheinungen wie mit dem Superchlorid und die entstehenden Verbindungen sind Acetylbromür, Phosphoroxybromid und Bromwasserstoffsäure.

Das Acetylbromür ist eine farblose, an der Luft sich augenblicklich gelb färbende und stark rauchende Flüssigkeit; ein Tropfen derselben auf die Haut gebracht färbt diese gelb und theilt ihr einen lange haftenden, dem Phosphorwasserstoff ähnlichen Geruch mit. Wasser zersetzt es schnell in Bromwasserstoffsäure und Essigsäure. Der Siedepunkt liegt bei 81°.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge in Wasser gebracht und mit Silberlösung das Brom als Bromsilber gefällt.

0,3572 Grm. Substanz lieferten 0,546 Grm. Bromsilber, entsprechend *65,00* pC. Br. Die Formel des Acetylbromürs $C_4H_3BrO_2$ verlangt *65,04* pC. Br.

Viele Versuche, das *Acetyljodür* rein darzustellen, waren ohne Erfolg. Jodquecksilber und Jodsilber wurden mit Acetylchlorür in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage im Wasserbade erhitzt, ohne dafs bemerkbare Einwirkung stattfand.

In Eisessig wurden abwechsend Jod und Phosphor gebracht und dann destillirt; es entwickelte sich Jodwasserstoffsäure in reichlicher Menge und unter 100° ging eine von Jod stark braun gefärbte Flüssigkeit über, die aber bei mehreren Rectificationen keinen constanten Siedepunkt zeigte und fortwährend Jodwasserstoffsäure entwickelte. — Der Phosphor verwandelte sich bei diesem Versuche vollständig in die rothe Modification.

Ich hoffte endlich, das Acetyljodür durch gleichzeitige Einwirkung des Phosphorchlorürs und Jods auf Eisessig nach folgender Formel zu erhalten:

$$\underset{\text{Eisessig.}}{C_4H_4O_4} + PCl_3I_2 = \underset{\text{Acetyljodür.}}{C_4H_3O_2I} + PCl_3O_2 + HI$$

Wird in eine Lösung des Jods in Eisessig Phosphorchlorür getropft, so verschwindet die durch Jod verursachte Färbung und man kann aufs Neue Jod und Phosphorchlorür in der Flüssigkeit lösen; bald scheiden sich rothe Nadeln aus und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Diese Krystalle sind Zweifach-Jodphosphor.

Sie wurden aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, im Kohlensäurestrome getrocknet und dann das Jod aus der durch Wasser zersetzten Verbindung mit Silberlösung, die Phosphorsäure aus der mit Salpetersäure gekochten Verbindung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

0,265 Grm. Substanz lieferten 0,4365 Grm. Jodsilber, entsprechend *88,6* pC I.

0,3655 Grm. Substanz lieferten 0,1345 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend *10,5* pC. P.

Die Formel PI_2 verlangt 88,8 pC. I und 11,2 pC. P.

In der vom Jodphosphor getrennten Flüssigkeit wurde noch Acetylchlorür nachgewiesen.

Ich wage nicht, für diesen Procefs eine Formel aufzustellen, da mir nicht *alle* dabei entstehenden Producte bekannt sind.

Phosphoroxybromid. — Diese Verbindung ist schon von Gladstone durch Zersetzung des Phosphorsuperbromids in feuchter Luft erhalten, aber nicht rein dargestellt worden, denn er beschreibt sie als eine zwischen 170 u. 200° siedende Flüssigkeit. — Ich erhielt das Phosphoroxybromid bei Darstellung des Acetylbromürs, und zwar schon bei einmaliger Rectification vollkommen farblos und von constantem Siedepunkt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine aus grofsen Blättern bestehende Krystallmasse, die bei 45 bis 46° schmilzt und beim Erstarren sich bedeutend zusammenzieht; der Siedepunkt liegt bei 195°, das spec. Gew. ist 2,822. Von Wasser wird es langsam in Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zerlegt.

Eine nicht gewogene Menge wurde in Wasser gelöst und das Verhältnifs des Broms zum Phosphor in dieser Lösung

bestimmt. Auf 0,613 Bromsilber wurden 0,1165 pyrophosphorsaure Magnesia, also auf 0,2606 Brom 0,0333 Phosphor gefunden, woraus sich eine mit den berechneten Zahlen genügende Uebereinstimmung ergiebt :

	berechnet	gefunden
P.	11,11	10,64
Br_2	83,33	83,33
O_2	5,56	6,03
	100,00	100,00.

Ueber die bei der technischen Gewinnung des Broms beobachtete flüchtige Bromverbindung;

von *M. Hermann.*

Bei der Darstellung des Broms aus den letzten Antheilen der aus der Schönebecker Salzsoole gewonnenen Mutterlauge (Erdmann's Journal Bd. LX, Heft 5) destillirt neben dem freien Brom eine ölartige Flüssigkeit ab, die, weil sie weniger flüchtig ist, als das Brom selbst, in der ersten der angewandten Vorlagen zurückbleibt.

Ich habe diese Substanz früher für eine bestimmte Verbindung gehalten, von der Form C_2HBr_2, und ich glaubte die Schwankungen ihres Siedepunkts der Leichtigkeit zuschreiben zu dürfen, mit welcher dieselbe zersetzt wird, da ich beobachtete, dafs der Kochpunkt bei der Destillation in einem Strome von Kohlensäure sich längere Zeit constant erhielt.

Späterhin, wo die nachstehenden Untersuchungen, welche ich im Laboratorium zu Heidelberg unter Leitung des Herrn Professor Bunsen ausgeführt habe, mich veranlafsten, die Destillationen wieder vorzunehmen, um ein von jeder Ver-

unreinigung befreites Product zu bereiten, und mir auch grössere Mengen (beiläufig 11½ Pfund) der rohen Masse zu Gebote standen, liefs ich einen geregelten Strom von Kohlensäure während der Dauer der Destillation durch den Apparat strömen und fand, dafs hier dieselben Schwankungen des Siedepunkts, nur etwas langsam, eintraten, als wenn ich die Substanz für sich destillirte.

So lange die fractionirten Destillationen auch fortgesetzt wurden, niemals konnte ein fester Punkt beim Sieden erhalten werden. Defshalb wurde dieser Weg verlassen und ein anderer eingeschlagen.

Die Substanz mittelst einer Mischung von Eis und Kochsalz auf eine Temperatur von — 20° gebracht, erstarrt der Hauptmasse nach zu weifsen, glänzenden Krystallblättern. Um diese zu reinigen, verfährt man auf folgende Weise. Man giefst die Mutterlauge sorgfältig davon ab, was, der Gröfse der Krystalle wegen, sehr leicht geschehen kann. Letztere läfst man wieder schmelzen, krystallisirt sie wieder, trennt sie abermals von der Mutterlauge und wiederholt diese Operation einige Male. Die erstarrte und vorher möglichst von der Mutterlauge befreite Masse bringt man alsdann auf einen geräumigen Trichter, in dessen Spitze sich ein kleines, durchbohrtes Filter befindet. Zuerst läuft der Hauptheil der Mutterlauge ab, deren Rest durch die Flüssigkeit der allmälig schmelzenden Krystalle verdrängt wird. Das zuletzt von den schmelzenden Krystallen abtropfende Product kann als vollkommen rein betrachtet werden.

Behandelt man die gewonnene Mutterlauge auf dieselbe Art weiter, so erhält man endlich ein Product, das bei — 20° nicht mehr zur Krystallisation zu bringen ist.

Der Schmelzpunkt der Krystalle ist — 9°, sie bilden im geschmolzenen Zustande, wenn sie durch längeres Verweilen über entwässertem Chlorcalcium vom Wasser vollkommen

befreit sind, ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, von zuckerigem, lang anhaltendem, hintennach brennendem Geschmack. An der Luft zersetzen sie sich etwas, indem die Flüssigkeit roth gefärbt wird von freiem Brom. Bei der Destillation, selbst in einem Strome von Kohlensäure, tritt dieselbe Zersetzung, wie bei der rohen Flüssigkeit ein, indem sich zuletzt eine geringe Menge des Bromkohlenstoffs bildet, den ich früher beschrieben habe. Der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte unterworfen, zersetzt sich die Flüssigkeit nach und nach vollkommen in festen Chlorkohlenstoff.

Die mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferspähnen in einem langen Verbrennungsrohre ausgeführte Analyse gab:

	I.	II.	III.
Angewandt	0,8954	2,1645	2,303
Wasser	0,039	0,0823	0,083
Kohlensäure	0,152	0,3865	0,414.

Die directe Bestimmung des Broms, welche durch Verbrennen der Substanz über entwässertem kohlensaurem Natron in einer sehr langen Verbrennungsröhre ausgeführt wurde, ergab:

Angewandt	0,1985
Bromsilber	0,1892
Brom	95,2140.

Diefs entspricht:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	Mittel	Berechnet	Atome
Kohlenstoff	4,623	4,8799	4,9023	4,80	4,74	2 C
Wasserstoff	0,4802	0,4218	0,3994	0,43	0,40	1 H
Brom	94,8968	94,6983	94,6983	94,77	94,86	3 Br
				100,00	100,00.	

Man sieht, dafs die Analysen so genau, als man es nur erwarten kann, mit der Zusammensetzung des Bromoform

übereinstimmen. Da ein auf die gewöhnliche Weise dargestelltes Bromoform, das von Merck bezogen war, in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem untersuchten Körper übereinstimmmte, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs das bei der Darstellung des Broms im Grofsen mit übergehende ätherische Product zum grofsen Theil aus Formylsuperbromid besteht. Die Bildung desselben erklärt sich leicht aus der Einwirkung des freien Broms auf die in der Soolenmutterlauge in reichlicher Menge enthaltenen organischen kohlenstoffreichen Substanzen.

Es wird als eine ausgemachte Thatsache betrachtet, und man findet es in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, dafs das Bromoform, wie das Chloroform, durch Behandlung mit Kali in Bromkalium und ameisensaures Kali übergeht.

Diese Angabe ist nicht richtig, es bildet sich keine Spur von Ameisensäure. Dagegen treten Zersetzungserscheinungen ganz anderer Art auf, die so ungewöhnlich sind, dafs es mir nur mit grofser Mühe gelungen ist, sie zu entziffern. Die Zersetzung ist ganz verschieden, wenn man das Bromoform auf reines Kalihydrat, oder wenn man es auf eine alkoholische Lösung dieses Körpers einwirken läfst.

Ich will zuerst von der Einwirkung des trockenen kaustischen Kalis reden, die leicht verständlich ist. Bringt man diese beiden Substanzen mit einander in Berührung, so findet Anfangs keine merkliche Reaction statt, nach und nach aber erwärmt sich die Masse so stark, dafs das Bromoform zu destilliren beginnt.

Neben den Dämpfen des Bromoform beobachtet man die Entwickelung eines gasförmigen Körpers. Um diesen näher zu untersuchen, wurde derselbe aus einem Entwickelungsapparate — am besten einer etwas geräumige Reagensröhre, mit einem damit verbundenen Systeme von kleinen, halb mit Wasser gefüllten Waschflaschen — entwickelt und über

Wasser in kleinen Flaschen aufgesammelt. Durch Schütteln mit Wasser von dem noch etwa diffundirten Bromoform befreit, zeigte das erhaltene Gas bei der Verbrennung die Flamme des Kohlenoxyds. Die nachstehende Analyse zeigt, dafs wirklich nur Kohlenoxyd und aufser diesem Gase kein anderes vorhanden war.

	Vol.	Druck *)	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandtes Gas	73,4	0,3035	+ 0,5	22,24
Nach Zulassung von Sauerstoff . .	117,0	0,3481	+ 0,7	40,62
Nach Zulassung von Luft . .	318,3	0,5485	+ 0,5	174,27
Nach d. Explosion	303,0	0,5366	— 0,7	163,01
Nach d. Absorption durch Kali . .	278,0	0,5032	— 2,0	140,92.

	Gefunden	Elemente für Kohlenoxyd
Angewandtes Gas	22,24	22,24
Verbrannter Sauerstoff	11,26	11,12
Gebildete Kohlensäure	22,09	22,24.

Die Bromverbindung des Formyls erleidet daher durch starke Basen dieselbe Zersetzung, welche die entsprechende Sauerstoffverbindung durch starke Säuren erleidet. Ameisensäure zerfällt mit Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxydgas; das dieser entsprechende Bromoform zerfällt mit Kali in Bromwasserstoff, der mit dem Kali in Verbindung bleibt, und Bromkohlenstoff. Der Bromkohlenstoff zerfällt seinerseits im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Bromkalium :

$$\left.\begin{matrix} C_2HBr_3 \\ 3\ KO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ HO \\ 3\ KBr. \end{matrix}\right.$$

*) In diesen und den nachfolgenden Zahlen ist die Correction der Wasserdampf-Tension schon enthalten.

Wendet man statt der trockenen Aetzkalistücken eine alkoholische Lösung derselben an, so ändert sich die Zersetzung vollkommen. Ist die Lösung concentrirt, so entsteht eine stürmische Gasentwickelung, die sich so rasch unter Erhitzung der Flüssigkeit steigert, dafs eine Art von Explosion entsteht. Verdünnt man zuvor die Flüssigkeit mit so viel Wasser, dafs sich eine Schicht von wässeriger Kalilösung eben auszuscheiden beginnt, so erhält man eine ruhige, lang andauernde Gasentwickelung, die durch vorsichtiges Erwärmen regulirt werden kann. Das abgeschiedene Gas zeigt einen angenehmen ätherischen Geruch, wird vom Wasser in erheblicher Menge absorbirt und verbrennt mit stark leuchtender und rufsender Flamme.

Zur Untersuchung derselben wurde eine besondere Menge der rohen Substanz in einem passenden Apparate unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln zersetzt.

Bei einer eudiometrischen Analyse des Gases zeigte sich zunächst, dafs der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff und die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure weder zu einander, noch zu dem angewandten Gasvolumen in einem einfachen Verhältnifs standen. Es liefs sich daraus schliefsen, dafs das Gas kein einfaches, sondern ein Gemenge sein mufste. Da die leuchtende und rufsende Flamme des Gasgemenges auf Kohlenwasserstoffe von der Form C_nH_n hindeutete, so wurde zunächst eine Trennung mit rauchender Schwefelsäure versucht, die folgende Resultate gab :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandtes Gasvolumen	106,3	0,6909	+ 16,9	69,17
Nach Absorption mit Schwefelsäure und Kali	81,7	0,6860	+ 17,5	52,68.

	Gefunden	Berechnet
Durch Schwefelsäure nicht absorbirbares Gas	1,05 Vol.	1,00
Durch Schwefelsäure absorbirbares Gas	3,13 „	3,00.

Man sieht daher, dafs das Gemenge zu einem Viertel aus einem durch Schwefelsäure absorbirbaren und zu drei Vierteln aus einem durch diese Säure nicht absorbirbaren Gase besteht.

Das letztere gab bei der Analyse folgende Resultate :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Anfängliches Volumen	166,6	0,2048	+ 14,1	32,45
Nach Zulassung von Sauerstoff	488,1	0,4742	+ 14,5	201,78
Nach der Explosion .	427,2	0,4552	+ 14,2	184,85
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	379,9	0,4207	+ 14,7	151,66.

	Gefunden	Elemente für Kohlenoxyd
Angewandtes Gasvolumen . .	32,45	32,70
Contraction bei der Verbrennung	16,93	16,35
Gebildete Kohlensäure . . .	33,19	32,70
Verbrannter Sauerstoff . . .	15,52	16,35.

Die gefundenen Zahlen beweisen, dafs das nicht durch Schwefelsäure absorbirbare Gas aus reinem Kohlenoxyd bestand.

Um das durch Schwefelsäure absorbirbare Gas zu bestimmen, wurde das Verhalten desselben gegen Brom benutzt. Es zeigte sich nämlich, dafs das letztere mit diesem Antheile des Gases eine flüssige Verbindung bildet und ein mit rein blauer Flamme brennendes Gas zurückläfst. Um auf diese Reaction einen sicheren Schlufs bauen zu können, mufste zunächst darüber Gewifsheit erlangt werden, ob sich die Verbindung des Broms auf das gesammte, durch Schwefelsäure absorbirbare Gas erstreckte, oder ob mit andern Worten neben dem Kohlenoxyd noch ein anderes, durch Brom nicht absorbirbares Gas vorhanden war. Die Entscheidung dieser Frage geschah auf folgende Weise.

Eine kleine, mit Brom angefüllte Kugel wurde in eine,

an einem Ende ausgezogene Glasröhre eingebracht, darauf das andere Ende auch ausgezogen und der Inhalt des so hergestellten Rohres durch Calibrirung mit demselben Eudiometer bestimmt, in dem nachher die Messung des nach der Bromabsorption übrig bleibenden Gasvolumens vorgenommen wurde. Diese Röhre wurde mit dem obigen Gasentwickelungsapparate in Verbindung gebracht, aus dem man hinlänglich Gas entwickelte, um alle atmosphärische Luft auszutreiben und durch Gas zu ersetzen. Als dieser Zweck erreicht war, wurde die Röhre zuerst auf der dem einströmenden Gase entgegengesetzten und dann auf der andern Seite verschlossen, und der Druck, sowie die Temperatur des Gases dabei genau beobachtet. Das Verschliefsen geschah mittelst enger Caoutchoucröhren, in denen kleine Glasstäbchen lagen, um welche die von Aufsen umgelegten Ligaturen zusammengeschnürt wurden. Der Sicherheit wegen wurde dieser Caoutchoucverschlufs noch mit einer Schicht geschmolzenen Wachses überzogen. Hierauf wurde das mit Brom gefüllte Kügelchen durch etwas darüber geschütteten heifsen Sand gesprengt und der Apparat unter beständigem Drehen längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach vollendeter Zersetzung öffnete man die Röhre unter Wasser, schüttelte das zurückgebliebene Gas zur Entfernung des Bromdampfs etwas damit und liefs es, zur Messung, in das seinem Inhalte nach der Röhre entsprechende Eudiometer aufsteigen. Bei der Messung selbst wurde natürlich wieder Druck und Temperatur sorgfältig beobachtet. Der Versuch mit einem, aus ziemlich concentrirter Kalilösung dargestellten Gase gab :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandtes Gas . .	232,8	0,7411	+ 17,7	162,0
Nach der Absorption durch Brom . . .	158,2	0,7484	+ 7,0	115,5.

	Gefunden		Berechnet
Durch Brom absorbirbares Gas	46,5	2 Vol.	46,3
Durch Brom nicht absorbirbares Gas	115,5	5 Vol.	115,7.

Das nicht durch Brom absorbirbare Gas ergab bei der Analyse :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandtes Gas . .	205,2	0,3141	+ 1,3	64,15
Nach Zulassung von Luft	516,5	0,6257	+ 1,7	321,49
Nach der Explosion .	486,0	0,5925	+ 0,4	287,55
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	428,0	0,5239	— 2,0	215,88.

	Gefunden	Elemente für Kohlenoxyd
Angewandtes Volumen . .	64,15	63,90
Contraction bei d. Verbrennung	33,94	31,95
Gebildete Kohlensäure . .	61,67	63,90.

Da die Versuche wegen des vorhandenen freien Broms zum Theil nur über Wasser ausgeführt wurden, so mufs die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den für Kohlenoxyd berechneten vollkommen genügend erscheinen. Man darf es daher als erwiesen betrachten, dafs Brom dieselben Gemengtheile des Gases condensirt, welche von der Schwefelsäure absorbirt werden, und dafs diese Gemengtheile in dem bei der Einwirkung des Broms entstehenden flüssigen Producte enthalten sein müssen. Die Untersuchung dieser war daher zunächst geboten.

Um ein hinlängliches Material für diese Untersuchung zu erhalten, wurden grofse Mengen des Gases dargestellt, in grofsen Flaschen über Wasser aufgefangen und mit Brom geschüttet. Diejenigen Antheile der condensirten Flüssigkeit, welche noch von freiem Brom roth gefärbt waren, wurden durch Schütteln mit neuen Quantitäten des Gases davon befreit. So viel als möglich wurde jedoch ein solcher Ueberschufs von Brom vermieden. Dadurch, dafs man die gewonnene Substanz einige Wochen

lang über geschmolzenem und in Stangen gegossenem Chlorcalcium stehen liefs, wurde sie von Wasser befreit und dann fractionirt destillirt. Die Flüssigkeit begann bei 131° zu sieden und der Kochpunkt stieg langsam nur bis 136°; über diesen Punkt hinaus erwärmt, wird der geringe noch vorhandene Rückstand braun und der Kochpunkt steigt schnell. Nach mehrmaligen Destillationen ist der Siedepunkt constant 132,5°. Der bei einer andern Temperatur als 132,5° siedende Antheil war so gering, dafs er füglich als ein unwesentliches Zersetzungsproduct der ursprünglich gebildeten Flüssigkeit angesehen werden konnte. Die so gereinigte Substanz erstarrt bei + 1,5°. Der Kochpunkt und Erstarrungspunkt, sowie der Geruch und Geschmack, liefsen kaum einen Zweifel, dafs das erhaltene Product Bromelayl war.

Die Analyse gab in der That :

	I.	II.
Angewandt	0,453	0,573
Wasser	0,075	0,114
Kohlensäure	0,206	0,266.

Diefs entspricht :

	Gefunden				
	I.	II.	Mittel	Berechnet	Atome
Kohlenstoff	12,401	12,636	12,518	12,76	4 C
Wasserstoff	1,839	2,210	2,025	2,13	4 H
Brom	85,760	85,140	85,457	85,11	2 Br.

Da sich bei dieser Bildung des Bromelayls keine Abscheidung von Bromwasserstoff zeigte und die Bildung desselben daher nicht auf einer Wasserstoffsubstitution, sondern nur auf einer directen Verbindung beruhen konnte, so darf es als erwiesen angesehen werden, dafs die untersuchten Gasmengen nur aus Kohlenoxyd und ölbildendem Gase in wechselnden Verhältnissen bestanden.

Nachdem auf diese Weise die substanzielle Natur des Gases unzweifelhaft festgestellt war, bot die Bestimmung

seiner Zusammensetzung auf eudiometrischem Wege keine Schwierigkeiten mehr dar.

Nennt man :

x das im Gemenge vorhandene Kohlenoxyd;

y das darin vorkommende ölbildende Gas;

A die zur Analyse angewandte Gasmenge;

B die bei der Verbrennung beobachtete Contraction; und endlich

C die dabei gebildete Kohlensäure;

so ergeben sich folgende Bedingungsgleichungen :

$$A = x + y$$
$$B = \tfrac{1}{2} x + 2 y$$
$$C = x + 2 y.$$

Da man für die zwei Unbekannten drei Gleichungen hat, so läfst sich eine desselben als Controlle für die Richtigkeit der Versuche und der darauf gestützten Schlüsse benutzen. Man erhält nämlich aus

1) und 2) $\tfrac{2}{3}(2 A - B) = x$ und aus

1) „ 3) $2 A - C = x$.

Die nachstehenden, mit den Gasen des Versuchs S. 216 ausgeführten Analysen gaben :

I. Analyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Anfängliches Volumen	141,4	0,1763	+ 16,9	23,48
Nach Zulassung von Sauerstoff	356,8	0,3857	+ 16,9	129,60
Nach der Explosion .	325,4	0,3563	+ 16,8	109,23
Nach Absorption der Kohlensäure	268,7	0,3159	+ 17,2	79,86.

$$A = 23,48$$
$$B = 20,37$$
$$C = 29,37.$$

Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Aus 1 u. 2 Berechnet	Aus 1 u. 3 Berechnet	Mittel	Vol.	Berechnet
Kohlenoxyd	74,91	75,51	75,21	3	75,00
Elayl	25,09	24,49	24,79	1	25,00
	100,00	100,00	100,00		100,00.

II. Analyse.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Anfängliches Volumen	158,7	0,1917	+ 13,8	28,96
Nach Zulassung von Sauerstoff	356,6	0,3810	+ 14,1	129,2
Nach der Explosion .	317,3	0,3438	+ 13,7	103,88
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	246,0	0,2889	+ 13,5	67,72.

A = 28,96

B = 25,32

C = 36,16.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Aus 1 u. 2 Berechnet	Aus 1 u. 3 Berechnet	Mittel	Vol.	Berechnet
Kohlenoxyd	75,03	75,14	75,08	3	75,0
Elayl	24,97	24,86	24,91	1	25.0
	100,00	100,00	100,00		100,0.

Man sieht, dafs diese Versuche auf dieselbe Zusammensetzung führen, welche bei der Analyse des Gases mit Schwefelsäure gefunden wurde.

Fafst man die Resultate der bisherigen Versuche zusammen, so ergiebt sich zunächst die unerwartete Thatsache, dafs das Formylsuperbromid, welches durch festes Kalihydrat für sich in Kohlenoxyd, Wasser und Bromkalium zerfällt, bei Gegenwart von Alkohol noch eine zweite, von dieser ursprünglichen ganz verschiedene Zersetzung im Alkohol veranlafst, welche, da sie ganz unabhängig von der ersten

erfolgt, zu der Klasse der katalytischen Erscheinungen gezählt werden mufs. Diese Zersetzung, welche neben der des Formylsuperbromids den Alkohol ergreift, besteht darin, dafs der letztere in Wasser und Elayl zerfällt.

Was aber bei diesem Vorgange besonders merkwürdig erscheinen mufs, ist der Umstand, dafs diese durch keine bestimmte atomistische Wechselwirkung nachweisbaren, gleichzeitig auftretenden Zersetzungen des Alkohols und Formylsuperbromids in einfachen Atomverhältnissen neben einander vor sich gehen, so dafs z. B. der zuletzt angeführten Analyse zufolge auf je drei Atome Formylsuperbromid ein Atom Alkohol zersetzt wird, oder der früheren Analyse zufolge, bei Anwendung einer anders concentrirten Kalilösung in Alkohol, fünf Atome Formylsuperbromid auf zwei Atome Alkohol.

Man begegnet daher hier einem jener merkwürdigen Fälle, welche unter das von Bunsen aufgestellte Gesetz der Verwandtschaftcoëfficienten gehört.

Ich kehre nun zur Betrachtung der ursprünglichen Flüssigkeit zurück. Wir haben eben gesehen, dafs dieselbe aus einem schon bei sehr niederer Temperatur krystallisirenden Theile, dem Formylsuperbromid, und einem nicht krystallisirbaren besteht. Ich habe, um aus dieser Flüssigkeit irgend ein Product von constantem Kochpunkt zu erhalten, mehrere Pfunde desselben der fractionirten Destillation unterworfen, ohne dafs es mir möglich geworden ist, ein constant siedendes Product zu erhalten. Eben so wenig ist mir diefs durch vorgängiges Behandeln des flüssigen Theils mit verschiedenen Reagentien gelungen. Da ohnehin das ursprüngliche Product, je nach der Untersuchung der bei der fractionirten Destillation gewonnenen verschiedenen Bestandtheile, auf 5 bis 7 pC. Kohlenstoff kaum mehr als 0,5 pC. Wasserstoff und 92,5 bis

94,8 pC. Brom enthält, so habe ich auf eine directe Trennung verzichten müssen.

Glücklicher Weise giebt die Zersetzung, welche die rohe Flüssigkeit durch eine alkoholische Kalilösung erleidet, ein Mittel an die Hand, die Frage wenigstens auf indirectem Wege zu lösen. Zu diesem Zweck war es zunächst nöthig, aufser den untersuchten gasförmigen auch noch die in der alkoholischen Kalilösung etwa noch gebildeten Producte zu kennen. Auf die Untersuchung der alkoholischen Kalilösung wurde daher eine besondere Sorgfalt verwendet.

Man liefs das rohe Product vorsichtig in das in absolutem Alkohol gelöste Kali eintropfen. Jeder Tropfen bewirkte ein starkes Aufbrausen. Eine grofse Menge von Salz schied sich aus. Das Ausgeschiedene wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Es enthielt nur Bromkalium und keine Spur von kohlensaurem Kali. Die abgelaufene Flüssigkeit mufste die durch Kali nicht mehr zu zersetzenden flüssigen Producte, und, wenn ameisensaures Kali gebildet war, auch diefs enthalten. Ein Theil der Lösung wurde mit Wasser versetzt. Es wurde Nichts aus dem Alkohol gefällt. Ein anderer Theil wurde ebenfalls mit Wasser versetzt und mittelst Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Die im Wasserbade eingedampfte Salzmasse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, das rückständige kohlensaure Kali durch Filtration getrennt und der Alkohol durch Verdampfen im Wasserbade verjagt. Es zeigte sich keine bemerkliche Spur eines Rückstandes. Wurde der Alkohol abdestillirt, so liefs sich weder im Destillate noch im Rückstande irgend eine erhebliche Menge organischer Substanz nachweisen.

Aus diesen Versuchen läfst sich entnehmen, dafs die in der rohen Flüssigkeit enthaltenen Verbindungen darin mit einander übereinstimmen, dafs sie sämmtlich durch Kali in Kohlenoxyd und Bromwasserstoff zerfallen. Es kann daher,

aufser dem mit Sicherheit nachgewiesenen C_2HBr_3, nur noch der Bromkohlenstoff C_2Br_2, oder diese Verbindung plus den Elementen der Bromwasserstoffsäure in der rohen Flüssigkeit enthalten sein.

Die Zusammensetzung der drei zuerst in Betracht kommenden Substanzen ist aber :

	C_2Br_2	C_2HBr_3	C_4HBr_5
Kohlenstoff	6,98	6,93	4,74
Wasserstoff	—	0,58	0,40
Brom	93,02	92,49	94,86.

Eine mit einem Producte, das nicht mehr bei — 20° krystallisirte, angestellte Analyse ergab aber folgende Verhältnisse :

Angewandt	0,772
Wasser	0,031
Kohlensäure	0,153.

Diefs entspricht :

Wasserstoff	0,44
Kohlenstoff	5,44
Brom	94,12.

Die gefundenen Zahlen stehen also in der Mitte zwischen denen, welche die Zusammensetzung des Bromoforms und des Bromkohlenstoffs ausdrücken, und da der Wasserstoffgehalt den des Bromoforms nicht überschreitet, dagegen der gröfsere Gehalt an Kohlenstoff auf die Anwesenheit einer kohlenstoffreicheren Verbindung hinweist, so dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, dafs die aufser dem Bromoform in der rohen Flüssigkeit enthaltene Substanz der Einfach-Bromkohlenstoff C_2Br_2 ist.

Chemische Untersuchung verschiedener Pflanzenaschen, Bodenarten und Gewässer;

von *H. S. Johnson*;

und

ihre Beziehungen zu gewissen Vegetationsverhältnissen in Bayern;

von Prof. *O. Sendtner*.

Für die Beantwortung der immer noch offenen Frage nach dem Verhalten der Vegetation zu der Beschaffenheit des Bodens eignen sich vielleicht gewisse wildwachsende Pflanzen besser, als die Culturpflanzen. Das sind nämlich solche Gewächse, die, obgleich weit verbreitet, dennoch in ihrem Verbreitungsbezirke seltener als die übrigen erscheinen, weil es nur ganz besondere Bodenverhältnisse sind, auf denen sie vorkommen, und zwar Bodenverhältnisse weniger von physikalisch, als vielmehr chemisch bestimmter Beschaffenheit.

Aus der Summe der Beobachtungen geht in der That hervor, dafs sich das Vorkommen solcher in der Bodenwahl strengerer Pflanzen nicht allein nach dem Dasein bestimmter Mineralstoffe im Boden, sondern ganz vorzüglich nach dem quantitativen Verhältnisse ihrer löslichen Verbindungen richte. Dabei bleibt es aber immer noch dahingestellt, ob diese Abhängigkeit der Pflanze vom Boden blofs in einem *Begehren* nach bestimmten Stoffen in bestimmter Menge liege.

Die bisher befolgten Methoden waren wohl nicht im Stande, hierüber zu entscheiden. Die darauf gegründeten Beobachtungen haben im Gegentheil zu Widersprüchen geführt, welche geeigneter waren, überhaupt die Wichtigkeit der quantitativen Zusammensetzung des Bodens zu läugnen, als sie darzulegen. Die Schlüsse sind als mangelhaft zu be-

trachten, welche man nach jenen Methoden auf die Ernährungsfähigkeit für Pflanzen aus der blofsen Beobachtung derjenigen Vegetation zog, welche gewissen Gebirgsarten entspricht. Das Gestein, welches den Untergrund bildet, giebt keine exacte Rechenschaft von der Zusammensetzung des Pflanzenbodens. Es reicht auch nicht blofs hin, zu wissen, was für Pflanzen auf dem Boden von einer gewissen Zusammensetzung vorkommen, man mufs auch wissen, welche unter sonst gleichwerthigen Umständen da regelmäfsig *nicht* vorkommen. Ferner können einzelne Beobachtungen für das Verhalten einer Pflanzenart nicht entscheiden; erst von einer gröfseren Reihe wird ein vollständiger Aufschlufs zu erwarten sein. Endlich kommt es auch darauf an, die Beobachtung auf möglichst viele Pflanzenarten auszudehnen, da das Verhalten einiger weniger, wenn auch gründlich erkannt, nicht berechtigt, es als Norm für alle zu betrachten.

Die Vervielfältigung der Beobachtung ist eine Aufgabe für viele Kräfte. Sie setzt natürlich die Betheiligung der einzelnen voraus. Wenn auch der hier gelieferte Beitrag jetzt noch in dem Verhältnisse zu dem erforderlichen Umfange geringfügig erscheint, so mag das darauf gerichtete Streben doch in der Ueberzeugung Befriedigung finden, dafs der Werth ihrer Resultate in dem Mafse zur Anerkennung gelange, als sich die Reihe der Beobachtungen vervollständigt.

Herr S. Johnson aus New-York hat im Laboratorium des Hrn. Prof. Freih. v. Liebig diesen Winter über eine Reihe chemischer Analysen vorgenommen, welche sich auf Vegetationsverhältnisse in Bayern beziehen. Das Material hierzu wurde theils von Hrn. Bergmeister W. Gümbel in den Alpen, theils von mir im bayrischen Walde erworben. Zum näheren Verständnisse der Bedeutung, welche diese

Analysen für die Bodenfrage der Gewächse haben, füge ich denselben einen kurzen Commentar bei über die damit in Verbindung stehenden Naturverhältnisse.

I. *Die Gewässer des bayerischen Waldes.*

Der Abfall des Böhmerwaldes nach Bayern, nämlich das Gebirge östlich von der Nab zwischen der Donau, Böhmen und dem Erzherzogthum Oesterreich, bekannt unter dem Namen „der bayerische Wald", bietet in seinen östlichen Theilen auf weite Strecken einen überaus *gleichartigen* Boden dar. Er ist von *Gneifs* und *Granit* gebildet und zeichnet sich durch die äufserste Monotonie der Vegetation und den Mangel vieler sonst allgemein vorkommenden Pflanzenarten aus. Selbst die Thierwelt ist von seinen Einflüssen afficirt. Die Einfachheit und Regelmäfsigkeit der Ursachen macht diefs Gebiet sehr lehrreich für die Bodenfrage der Pflanzen.

Ueber die Nahrungsstoffe, welche dieser Boden den Pflanzen ertheilt und deren Beschaffenheit ohne Zweifel es ist, welcher die Vegetation ihre Eigenthümlichkeit verdankt, giebt unstreitig die chemische Zusammensetzung der Gewässer den besten Aufschlufs.

Zwei Hauptflüsse entströmen dem genannten Gebirge: der *Regen* und die *Ilz*. Beide Ströme hatten da, wo das zur Analyse verwendete Wasser gesammelt wurde, lediglich nur Gneifs und Granit berührt. Das Wasser des Regens wurde unmittelbar unter der Vereinigung des grofsen und kleinen Regens bei Zwiesel gesammelt (10. Juli 1854), wo der Regen von seiner entferntesten Quelle etwa zwei Meilen zurückgelegt hat; das der Ilz ist ober Hals bei Passau nach einer Lauflänge von mehr als fünf Meilen geschöpft worden. Ein drittes Wasser, welches von Johnson analysirt worden,

ist vom *Rachelsee*, einem am südlichen Abhang des Rachels, 3345′ hoch gelegenen Bergsee *).

Alle Gewässer des bayerischen Waldes zeichnen sich durch ihre schwarzbraune (Kaffee-) Farbe von den klaren blaugrünen Strömen unserer Kalkalpen aus. Sie theilen jene Farbe mit den unsern oberländischen Hochmooren entspringenden Bächen, ohne aber regelmäfsig von Moorwasser gespeist zu sein. Die Flüsse sind bewohnt von zahlreichen Perlmuscheln, gerühmt ist der Geschmack ihrer Forellen. Die Flora ihrers Wassers ist arm (Fontinalis squamosa, Chiloscyphus polyanthus, Potamogeton pusillus, Montia minor, Callitriche verna) wie die ihrer Ufer (Salix fragilis allgemein, seltener S. purpurea, cinerea, aurita; Alnus glutinosa allgemein, seltener A. incana; ferner Aconitum variegatum. Spiraea Ulmaria, Achillea Starmica, Struthiopteris germanica, in Bergthälern : Aconitum Napellus, Thalictrum aquilegifolium, Mulgedium alpinum, Doronicum austriacum, Petasites albus, Rosa alpina).

Der Rachelsee enthält keinen Fisch, keine Muschel, man hat ihm überhaupt jegliches lebende Wesen abgesprochen, diefs ist indefs unrichtig; W. Gümbel hat darin beobachtet: Notonecta glauca, Gyrinus natator, Froschquappen. Er ist von einem kürzlich gelichteten Urwald umgeben, sein nördliches und östliches Ufer bilden gewaltige Baumleichen, sein südliches und westliches Torflager. Ich sammelte folgende

*) Bergmeister Gümbel bemerkt, dafs der dem Rachelsee benachbarte Gneis (Dichroitgneis) reichlich mit Schwefelkies durchsprengt sei, wie bei Tieferlegung der Seeschwelle solche Blöcke zu Tage gefördert worden. Noch häufiger mufs er sich oberhalb des Sees in einem Lager gefunden haben, da man auf demselben einen alten Grubenbau findet, aus dessen Stollenmundloch ein schwefelsaures eisenoxydulhaltiges Wasser zu Tage tritt, welches bis in den See hinab das von ihm benetzte Gestein mit einem braunrothen Eisenoxydniederschlag bedeckt.

Algen in seinem Wasser: Ulothrix tenerrima β, stagnorum Kütz., Didymoprium Grevillii Kütz., Hyalotheca mucosa Ehrenb., Tabellaria flocculosa Kg., Odontidium mesodon Kg.; an seinem moorigen Ufer: Sphagnum capillifolium, Scirpus caespitosus, Eriophorum vaginatum, Carex canescens, vulgaris, irrigua, Melampyrum pratense, Vaccinium Oxycoccos, uliginosum, Willemetia apargioïdes, Thysselinum palustre, Sagina saxatilis, Viola palustris.

Die von Hrn. Johnson gemachte Analyse ergab folgende Resultate:

	Regenflufs		Ilz		Rachelsee	
	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe
Chlornatrium	0,0025	3,07	0,0059	6,52	0,0015	2,14
Natron	0,0058	7,13	0,0043	7,75	0,0061	8,73
Kali	0,0096	11,80	0,0058	6,41	0,0123	17,59
Kalk	0,0154	18,94	0,0092	10,17	0,0010	1,43
Magnesia	0,0026	3,19	0,0029	3,21	—	—
Eisenoxyd	0,0009	1,10	0,0027	2,97	0,0012	1,72
Schwefelsäure	0,0020	2,46	—	—	—	—
Phosphorsäure	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselerde	0,0072	8,90	0,0095	10,50	0,0025	3,58
Unlösliche Substanz, Sand	0,0018	2,21	0,0052	3,75	0,0012	1,72
Organ. Materie, Kohlensäure	0,0335	41,20	0,0450	49,72	0,0441	63,09
Gesammtmenge d. festen Rückstands	0,0813	100,00	0,0905	100,00	0,0699	100,00
Gesammtmenge der unorgan. Bestandtheile	0,0478		0,0455		0,0258	

Das zu diesen Analysen dienende Wasser war filtrirt, in Quantitäten von 20 bis 30 Liter eingedampft worden. Beim Oeffnen der Flasche entwickelte das Wasser der Ilz und des Regens Schwefelwasserstoffgeruch, das des Rachelsees war in einem Zustande von Gährung und roch nach faulen Muscheln.

Die Analyse erklärt die braune Farbe des Wassers durch seinen Reichthum an Alkalien, welche die Humussäuren des

Bodens in Lösung bringen. Die Armuth des Sees an lebenden Wesen rührt vor Allen von seiner Armuth an Mineralsubstanzen her.

Was die sämmtlichen Gewässer des bayerischen Waldes auszeichnet, ist ihre grofse Armuth an Kalk. Es läfst sich mit dieser die Beschaffenheit der Flora in Einklang bringen, wie ich in der Regensburger botanischen Zeitung, Jahrgang 1854, S. 500 ff. entwickelt habe.

II. *Unfruchtbarer Boden.*

Der sterilste Theil Bayerns ist bekanntlich die Oberpfalz, die „Steinpfalz" defshalb genannt. Sowohl ein Theil des dortigen Keupers, als Glieder der Kreide, der Quader- und der Tripelsandstein liefern die unfruchtbarsten Böden.

Ich habe einen solchen Boden aus der Umgegend von Schwandorf, nämlich vom Egidi- oder Mühlenberg mitgenommen. Er besteht aus Fragmenten von Tripelsandstein, in gröfseren kantigen Stücken und in kleineren von mehr sandigem Format. Er ist arm an Humus und nicht so permeabel, dafs nicht stellenweise Pfützen sich vorfänden, wo Juncusarten, selbst Carex vulpina wachsen. Die Probe ist von einer Waldschonung am Gipfel des Berges bei 1397′ Höhe. Die Stöcke der gefällten Bäume zeigen bei ungefähr 100 Jahrringen einen Durchmesser von weniger als einem halben Fufs. Die magere Vegetation besteht aus Calluna vulgaris, Vaccinium vitis idaea, Carex pilulifera, Festuca ovina var. glauca. Reicher ist die Flechtenflora, in welcher rothfrüchtige Cladonien vorwalten.

Herr Johnson fand aufser unlöslichen Silicaten in diesem Boden:

Wasser	0,535
Organische Stoffe .	1,850
Kieselerde	0,016
Eisenoxyd u. Thonerde	1,640
Kalk	0,096
Magnesia	Spur
Kohlensäure . . .	„
Phosphorsäure . .	„
Chlor	„
Alkalien	fehlen.

Die Analyse verräth die Ursache der Unfruchtbarkeit als Mangel an löslichen Mineralstoffen *). Diese ursprünglich schon in der Beschaffenheit des Gesteins liegende Eigenschaft wird in der Oberpfalz durch den Entzug der Waldstreu gesteigert, indem mit dieser sowohl die letzten Reste der dem Boden entzogenen löslichen Substanzen, als auch die Mittel verloren gehen, durch Kohlensäure und anhaltende Feuchtigkeit Ersatz zu bereiten. Es ist dieselbe Ursache der Unfruchtbarkeit, welche im Rachelsee den Mangel an solchen Thieren hervorruft, die Kalk zu ihrem Knochengerüste oder ihrer Schale brauchen.

III. *Pinus Pumilio* Hänke *und Pinus Mughus* Scop.

Diese Namen bezeichnen zwei Pflanzenarten, die weniger durch ihre äufsere Gestalt, als durch ihre Lebensbedürfnisse getrennt sind **). Pinus Pumilio ist die Legföhre des Granit- und Gneifsbodens, zugleich aber auch der (auf Thon

---

*) Es liegt als unbearbeitetes Material noch eine Auswahl ähnlicher Bodenarten von gleichem Gestein, jedoch von minderen Graden der Unfruchtbarkeit, in mehreren Abstufungen bis zu einer genügenden Fruchtbarkeit vor.

**) Ich habe hierüber in meiner Schrift „Vegetationsverhältnisse von Südbayern“, S. 523 ff. u. 529 ff. ausführlich gehandelt.

oder Thonmergel ruhenden) Hochmoore, hier wie dort kalkarmem Boden zuertheilt, nie auf kalkreichem Boden, wie auf Wiesenmooren. Ihre Region liegt in den bayerischen Alpen zwischen 1435 und 5350 Fufs. Sie verhält sich ganz ähnlich in ihren Bodenverhältnissen, wie die Haide und Heidelbeerarten, oder wie Rhododendron ferrugineum und noch viel andere Pflanzen, die ebenso zugleich dem kieselreichen Boden — Thon oder Sand gleich viel — wie jener Art von Mooren angehören. Pinus Mughus hingegen ist die Legföhre der Kalk- und Dolomitgebirge. Sie fehlt dem Thon und Hornstein des Flysch, der Gervillienschicht. Sie kann zwar auf kieselreichem Boden gedeihen, selbst auf Sandstein, aber nur dann, wenn dieser auch zugleich kalkreich ist *). Ihre Region ist in unsern Alpen an freien Abhängen zwischen 4297 und 6248 Fufs.

Nicht leicht zeigen zwei Pflanzenarten einen entschiedeneren Gegensatz in ihren Bodenbedürfnissen, als diese beiden; und doch ist es dem Systematiker nicht gelungen, äufsere Merkmale zu ihrer Unterscheidung aufzufinden.

Herr Johnson hat die Aschen von drei hierher gehörigen Pflanzen untersucht, ich selbst habe ihren Boden auf alkalische Erden und zum Theil auf Alkalien geprüft. Sie sind folgenden Standorten entnommen:

1. Pinus Pumilio vom Gipfel des bayerischen Pleckenstein, auf dem sogenannten Dreisesselgebirge, an der Grenze zwischen Bayern, Böhmen und Oesterreich. Unterlage Stockgranit, Höhe 4209′. Dabei wuchs Empetrum nigrum. Die Pflanze wurde verkohlt und zum Theil eingeäschert auf einem glatten und sorgfältig gesäuberten Granitblock.

2. Pinus Pumilio vom Jauchenmoor bei Oberstdorf in den Algäueralpen, 2677′, auf Thonmergel. Die Asche wurde von Gümbel auf Eisenblech bereitet.

*) Sendtner, Vegetationsverh. v. Südbayern, S. 330.

3. **Pinus Mughus vom Dolomit des Himmelschrofen bei Oberstdorf, von etwa 4500′ Höhe. Die Asche erfuhr gleiche Bereitung.**

a. *Analyse der Pflanzenaschen.*

	1. Pin. Pumilio vom Granit		2. Pin. Pumilio vom Torfmoor		3. Pin. Mughus vom Dolomit	
	mit Kohlensäure, Kohle u. Sand	ohne Kohlensäure, Kohle u. Sand	mit Kohlensäure, Kohle u. Sand	ohne Kohlensäure, Kohle u. Sand	mit Kohlensäure, Kohle u. Sand	ohne Kohlensäure, Kohle u. Sand
Kalk	32,19	43,36	39,49	55,42	30,89	41,08
Magnesia	9,09	12,25	7,93	11,12	10,48	13,94
Eisenoxyd	1,92	2,58	1,83	2,56	1,04	1,39
Phosphorsäure	8,87	11,95	4,05	5,68	5,61	7,46
Kieselsäure	2,48	3,34	1,62	2,28	3,47	4,61
Kali	15,75	21,22				
Chlorkalium	—	—				
Natron	0,67	0,90	16,33	22,94	23,71	31,52
Chlornatrium	0,19	0,26				
Manganoxyduloxyd	1,73	2,33				
Schwefelsäure	1,35	1,81				
Kohlensäure	20,22	—	25,76	—	22,27	—
Kohle und Sand	5,03	—	2,99	—	2,53	—
	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

b. ***Analyse der Boden.***

1. Vom Stockgranit am Pleckenstein.

	Untergrund etwa 2′ tief. Grufs				Untere Schicht der Krume		Oberste Schicht der Krume*)	
	Analyse v. 4 Grm.		Anal. v. 18 Grm.					
	Lufttr. Substanz	Geglühte Subst.	Lufttr. Substanz	Geglühte Subst.	Lufttr. Substanz	Geglühte Subst.	Lufttr. Substanz	Geglühte Subst.
Organ. Substanz, Wasser	5,790	—	5,695	—	51,55	—	89,17	—
Silicate u. Kieselerde	—	97,938	—	98,532	—	95,575	—	86,062
Thonerde und wenig Eisenoxyd	—	1,313	—	1,409	—	3,210	—	8,254
Kalk	—	0,036	—	0,040	—	0,124	—	2,756
Magnesia	—	0,036	—	0,092	—	0,051	—	0,928
Alkalien nicht gesucht		?		?		?		?
		100,073		99,323		98,960		98,000

*) Die qualitative Analyse der obersten Schicht ergab Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor.

2. Analyse des Dolomits vom Himmelschrofen.

	Lufttrockene Substanz	Schwach geglühte Substanz
Organische Substanz, Wasser, Kohlensäure?	6,271	—
Kieselerde	—	0,278
Thonerde und etwas Eisenoxyd	—	12,676
Kohlensaurer Kalk	—	66,371
Kohlensaure Bittererde . . .	—	18,253
Kali	—	0,142
Natron	—	0,239
		97,959.

Pinus Pumilio und Pinus Mughus, auf sehr verschiedenem Boden gewachsen, enthalten beide nahezu die gleichen Mengen Alkalien und alkalische Erden, ungefähr auch Kieselsäure. Die geringen Differenzen, die sich ergeben, stehen mit Ausnahme der Bittererde merkwürdigerweise keineswegs im geraden, sondern im *umgekehrten* Verhältnisse zur Menge der vom Boden dargereichten Stoffe. Der am kalkarmen Boden erwachsene P. Pumilio hat mehr Kalk, als der P. Mughus des kalkreichen Dolomits. Dieser Dolomit, arm an Kieselsäure und Alkalien, giebt seinem P. Mughus mehr Kieselerde und Alkalien ab, als der daran so reiche Granit und als das Torfmoor (dessen Unterlage kalireiche Thonmergel sind) dem P. Pumilio. Anders ist das Verhältnifs zwischen den beiden Pumilio. Granit und Hochmoor haben beide wenig Kalk, doch letzteres ohne Zweifel mehr, vermöge seiner Unterlage. Bei den verschiedenen Pflanzen *einer und derselben* Art, nämlich der P. Pumilio, steht, wie die Analyse beweist, die Kalkmenge allerdings im *geraden* Verhältnifs zu der im Boden. Ich glaube, dafs diese beiden Thatsachen zu wichtigen Schlüssen berechtigen.

Dafs der am kalkarmen Boden vorkommende Pumilio die *mehr* als gleiche Menge Kalk erhalte, als der Mughus des kalkreichen Bodens, setzt voraus, dafs entweder der erstere die Eigenschaft habe, bei der Aufnahme der Stoffe sich vorzugsweise Kalk anzueignen, oder der letztere, ihn entweder nicht aufzunehmen oder auszuscheiden. Jedenfalls verhalten sich die zwei Arten ungleich in der Nahrungsaufnahme. Auch diefs bestätigt ihren Artenunterschied. Dafs aber von den zwei Pumiliopflanzen sich die auf kalkreicherem Boden erwachsene mehr Kalk aneigne, als die am ärmeren (also im geraden Verhältnifs der dargebotenen Menge, während P. Mughus hierin das umgekehrte befolgt), dieser Umstand macht die Annahme wahrscheinlich, dafs die gröfsere Kalkmenge im P. Pumilio von seiner besonderen Fähigkeit, Kalk zu absorbiren, herrühre, einer Fähigkeit, die ihm umsomehr Kalk zuführen mufs, je mehr ihm geboten wird. Das gleiche Verhalten dürfte P. Mughus gegen die Alkalien beobachten.

In wie ferne mit solchen Eigenschaften ihr beiderseitiges Vorkommen zusammenhängt, darüber verbreiten vielleicht verwandte Erscheinungen mehr Licht.

Ungeachtet der verschiedenen Ernährungsorgane bei Thier und Pflanze läfst sich mit der obigen Thatsache das Verhalten eines niedrig organisirten Thieres in Verbindung bringen, da, mögen die vermittelnden Organe auch noch so verschieden sein, hier doch thatsächlich übereinstimmende Wirkungen in gemeinsamen Causalverband treten. Ich meine hier das Vorkommen der Perlmuschel (Unio margaritifera) in den bayerischen Gewässern. Diese Perlmuschel ist unter allen deutschen Süfswassermuscheln ausgezeichnet durch die unverhältnifsmäfsige Dicke ihrer Schalen. Man sollte wohl vermuthen, dafs zu diesem Kalkreichthum der Aufenthalt in kalkreichen Gewässern behülflich sei. Diefs ist aber keineswegs der Fall. Ihr Vorkommen beschränkt sich nur auf

kalkarme Bäche. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über das Verhalten dieser Muschel zum Kalkgehalte des Wassers. Die Angaben stützen sich auf die von Hrn. Johnson, bei der Isar und dem Münchener Quellwasser auf die von mir gemachten Analysen.

Gewässer	Gehalt an Perlmuscheln	In 1 Liter Wasser befinden sich Grm. $CaCO_3$	1 Thl. $CaCO_3$ ist enthalten in Gewichtstheilen Wasser
Münchener Quellwasser . . .	keine	0,1480 Grm.	6758
Isarwasser	keine	0,1287 „	7770
Regenflufs bei Zwiesel . . .	wenig	0,0154 „	65000
Ilz bei Hals	Perlen	0,0092 „	108000
Perlbach bei Ortenburg . . .	Perlen	0,0087 „	114943
Wolfach bei Ortenburg . . .	keine	0,0012 „	819672
Rachelsee	keine	0,0010 „	1000000

Vor allem mufs bemerkt werden, dafs wenn in allen unsern Alpengewässern die Perlmuschel fehlt, daran sich andere Ursachen betheiligen könnten, als der Kalkgehalt des Wassers, und zwar keineswegs etwa physikalische, denn die Perlwässer haben keine Temperatur- noch sonstige Verhältnisse voraus, die nicht auch Alpenwässer darböten, wohl aber rein geographische. Diese Erklärung wird aber unwahrscheinlich durch die Thatsache, dafs alle Versuche, die Perlmuschel in unseren kalkreichen Bächen von gleichem Format des Flufssandes, von gleicher Temperatur wie im bayerischen Walde zu erzielen, so viel ich bis jetzt erfahren habe mifslungen sind. Die Gewässer, welchen die Perlmuschel fehlt, haben *wesentlich* keine anderen Eigenschaften, als entweder Kalkmangel oder Kalküberflufs : — ihre andern Bestandtheile, ihre physikalischen Eigenschaften verrathen keine constanten Verschiedenheiten.

Es lassen sich also wohl im Hinblick auf die Resultate der Tabelle die Thatsachen aussprechen :

1) die Perlmuschel enthält am meisten Kalk;
2) sie kommt nicht vor in kalkreichen Wassern;
3) sie stirbt in kalkreichen Wassern;
4) sie braucht aber nur sehr wenig Kalkgehalt des Wassers (1 Theil Ca, CO_2 in 150,000 Theilen Wasser reichen hin).

Da sie nun die Fähigkeit besitzt, mit so wenig dargebotenem Kalkvorrath viel mehr Kalk sich anzueignen, als die Muscheln der kalkreichen Wasser, so zeigt diese Eigenschaft eine gewisse Uebereinstimmung mit unserem Pinus Pumilio (und sicher mit noch andern Pflanzen), indem beide, gerade dem kalkärmsten Boden zugewiesen, diesem nichts desto weniger mehr entnehmen, als andere reichlicher vorhandene Stoffe, und mehr Kalk entnehmen, als es dem kalkreichen Boden die Gattungsverwandten thun.

Es läfst sich also wohl schliefsen, dafs diese Wesen sich, um so viel Kalk zu bekommen, durch die Fähigkeit auszeichnen, sei es durch irgend welche Mittel *) Kalk zu absorbiren, somit dafs sie eine gewisse Gier nach Kalk besitzen.

Sollte nun die Erklärung unstatthaft sein, dafs diese kalkbegierigen Organismen defshalb auf kalkreichem Boden nicht existiren können, weil gerade die Gier nach Kalk ihnen da verderblich wird, wo der Boden ihnen mehr als die erforderliche und zuträgliche Menge dieses Stoffes darbietet? Es giebt hier viele Erklärungsweisen, denen wir nach dem jetzigen Standpunkte der Kenntnifs von der pflanzlichen Ernährung noch keine Geltung als wissenschaftlich erwiesene Thatsache geben können, die indefs vor der Hand immer dazu dienen mögen, dem Gange der Forschung eine Richtung zu verleihen, welche die Möglichkeit zum Gegenstande hat,

*) Mag ihn die Pflanze dem Boden entziehen, oder mag sie ihn unter den aufgenommenen Stoffen zurückhalten.

dafs Stoffe, die als Nahrungsmittel in Menge dargereicht manchen Pflanzen unentbehrlich sind, in gleicher Menge anderen schaden, und zwar vielleicht zum Theil aus dem Grunde, weil diesen Pflanzen ein zu grofses Aufnahmsbestreben gegen sie zukommt.

Es giebt noch mehrere Erscheinungen, welche dieser Vermuthung zum Anhalt dienen, dafs Stoffe gewissen Pflanzen schaden, während sie für andere Lebensbedingung sind: das wissen die Gärtner, die mit demselben Wasser (dem harten Wasser Münchens), welches einer Anzahl von Pflanzen vortrefflich anschlägt, andere nicht begiefsen dürfen (Camellien, capische Eriken, Nepenthes u. a.). Die practischen Landwirthe wissen es, die mit dem gleichen Wasser die Cultur von Hochmooren bewerkstelligen, indem sie damit deren Sphagna und andere Pflanzen zum Verschwinden bringen, während dasselbe Wasser dem Wiesenmoor und seinen Pflanzen erste Bedingung ist.

Dafs die Absorptionsfähigkeit gegen gewisse Stoffe diese in concentrirtem Zustande zu Giften macht, verrathen die bekannten Versuche von S a u s s u r e mit schwefelsaurem Kupferoxyd, welche von A. V o g e l eine Erweiterung erfahren haben. Nur diejenigen Pflanzen sterben, welche davon enorme Mengen aufnehmen.

Wie es auf die Quantität ankommt, ersehen wir aus folgenden Thatsachen. Alle Pflanzen brauchen Ammoniak, allen reicht ihn, wie bekannt, die Atmosphäre, manche aber brauchen davon mehr als die Atmosphäre darreicht (oder in anderer Form?). Das sind viele Ruderalpflanzen, Rumex alpinus u. v. a. Sie brauchen ihn in denselben Verbindungen, in welche ihn der Dünger darbietet. In derselben Verbindung aber schadet er ganz bestimmt einer Anzahl von andern Pflanzen. Dünger auf uncultivirtes Land gestreut, bringt, wie unsere Erfahrung wiederholt nachweist, viele

eingeborene Pflanzen zum Verschwinden *). Dem botanischen Gärtner gelingt es nicht, auf gedüngtem Lande solche Pflanzen zu erziehen.

Beobachtungen von Bouchardat **) erweisen Ammoniaksalz in concentrirter Menge als giftig für Pflanzen.

IV. *Alnus incana* DC.

Alnus incana wird als eine Pflanze des Kalkbodens betrachtet. Die Ufer der dem Kalk- und Dolomitgebirge entströmenden Bäche sind vorzugsweise ihr Aufenthalt. Sie ist daher die gewöhnliche Ufererle der südbayerischen Alpenströme. Dabei zeigen sich die physikalischen Verhältnisse des Bodens keineswegs von wesentlichem Einflufs ***). In dem Granit- und Gneifsgebirge des bayerischen Waldes ist sie eine seltenere, indefs doch an verschiedenen Punkten beobachtete Erscheinung. Wenn dort ihr Vorkommen auf dem eingelagerten Porcellanspath (Stollberg und Hitzing bei Passau) und an den urkalkreichen Abhängen des Donauthales um Obernzell in der That regelmäfsig mit einem gröfseren Kalkgehalte des Bodens in Verbindung steht, so ist diefs augenscheinlich doch nicht der Fall bei ihren Vorkommnissen um Zwiesel, wo sie theils die Ufer des Regen bewohnt, dessen Wasser, wie oben gezeigt, arm an Kalk ist, theils aber auch auf einem von Pegmatit gebildeten, grufsiglehmigen Boden am Rande eines tiefen wasserleeren Strafsengrabens bei dem Kammermeierkeller gut gedeiht. Dieser grufsige Lehm nähert sich augenscheinlich in seinen physikalischen Eigenschaften mehr der Gruppe der Thonböden, als jener des kohlensauren Kalkes. Ich stelle hier mit der

*) Sendtner, Vegetationsverh., S. 412.

**) Bouchardat, recherches sur la végétation, p. 24.

***) Sendtner, Vegetationsverh., S. 514 ff.

Analyse dieses Bodens (der oberen Schicht desselben durch Hrn. Johnson, der unteren durch mich) auch die eines andern Standortes um Zwiesel, nämlich von der Strafse nach Regen, zusammen.

	Alnus incana vom Kammermeierkeller			Von der Strafse nach Regen	
		Untergrund			
	1. obere Schicht	lufttrocken	geglüht	lufttrocken	geglüht
Verlust beim Glühen an organ. Stoffen, Wasser etc. . . .	—	4,908	—	5,840	—
Kieselerde, Silicate	—	—	82,640	—	90,016
Eisen (als Oxyd gewogen, im Boden grofsentheils als Oxydul vorhanden)	—	—	16,151	—	8,241
Kalkerde	0,186	—	0,117	—	0,085
Bittererde	0,749	—	1,007	—	1,357
Alkalien nicht gesucht, eben so wenig Phosphorsäure, Schwefelsäure.					

Ich habe am Kammermeierkeller im Juni 1854 einen kleinen Baum gefällt und diesen während des Sommers an einem trocknen Orte aufbewahren lassen. Ende September verbrannte ich ihn in der Apotheke auf Eisenblech. Die Asche betrug 0,605 pC. der lufttrockenen Pflanze. Herr Johnson analysirte diese Asche und fand folgende Resultate :

	Procente der gesammten Aschenmenge	Procente der Aschenmenge mit Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand
Kalk	27,96	35,53
Magnesia	9,99	12,69
Eisenoxyd	1,43	1,82
Phosphorsäure	10,69	13,58
Kieselerde	2,36	2,99
Kali	21,70	27,57 } 33,39
Chlorkalium	0,78	0,99 }
Manganoxyduloxyd . . .	1,76	2,25 }
Schwefelsäure	2,03	2,58 }
Kohlensäure	18,82	—
Kohle und Sand	2,48	—
	100,00	100,00

Wir haben hier eine Kalkpflanze im chemischen Sinne, welche auf einem äufserst kalkarmen Boden gewachsen ist. Ihr Verhalten weicht von dem ähnlichen des Pinus Pumilio in dem Umstande ab, dafs sie sonst regelmäfsig in kalkreichem Boden vorkommt, während der letztere, wie gezeigt worden, diesen meidet. Die vorliegenden Daten reichen nicht hin zu weiteren Schlüssen. Es ist möglich, dafs im Boden dieser Erle der Gehalt an Alkalien, oder an Magnesia eine wesentliche Rolle spielt. Zu dieser Ermittelung bedarf es indefs noch weiterer Untersuchungen.

O. Sendtner.

Ueber die Oxydation der Fettsäure durch Salpetersäure;

von *A. E. Arppe.*

Eine Untersuchung, welche Schlieper im Jahre 1849 veröffentlichte *), ergab das unerwartete Resultat, dafs bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure, $C^{10}H^{8}O^{4}$, als einziges Oxydationsproduct Brenzweinsäure, $C^{10}H^{8}O^{8}$, gebildet werde. Wenn nun auch die Zusammensetzungsformeln dieser Säuren in sehr naher Beziehung zu einander stehen und man keine Ursache hat, an der Richtigkeit der von Schlieper gefundenen Elementarzusammensetzung der analytischen Substanz zu zweifeln, so kommen doch in seiner Abhandlung gewisse Umstände vor, welche gegen die Zulässigkeit der von ihm gemachten Schlufsfolgerung Bedenken erheben müssen.

---

*) Diese Annalen LXX, 121.

Zuvörderst weicht der von ihm beschriebene Körper in seinen Eigenschaften zu sehr von der Brenzweinsäure ab, als dafs er mit dieser „vollkommen identisch“ sein könnte; derselbe hatte nämlich, nach Schlieper's Beschreibung, einen stark sauren Geschmack, zum Verwechseln ähnlich mit dem eigenthümlich sauren Geschmack der Bernsteinsäure, und sublimirte zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt in stark glänzenden, prismatischen Nadeln. Die wirkliche Brenzweinsäure dagegen schmeckt rein sauer und nicht wie die Bernsteinsäure „sauer und warm“ (Gmelin, Handb., V, 256); auch giebt sie unter keinen Umständen ein eigentliches Sublimat, sondern ein Destillat, das Brenzweinanhydrid. Die beiden Säuren können demnach unmöglich für identisch gehalten werden, im besten Falle könnten sie isomerisch sein.

Der eigentliche Fehler in der Schlieper'schen Arbeit liegt aber in der Darstellungsweise der untersuchten Substanz. Nachdem nämlich die Oxydation der Fettsäure beendigt war, „wurde der Inhalt des Kolbens in eine flache Schale ausgegossen, mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und auf dem Wasserbade, unter beständigen kleinen Zusätzen von Wasser, die Salpetersäure allmälig abgetrieben; der weifse Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft; hierauf zum Krystallisiren über Schwefelsäure gestellt.“ „*Die ganze Flüssigkeit*“, heifst es weiter, „erstarrte bald zu einer weifsen, bröckeligen, krystallinischen, etwas klebenden Masse“, u. s. w.

Es ist einleuchtend, dafs die nach einer solchen Methode erhaltene Säure ein Gemenge verschiedener Substanzen sein konnte.

Neulich hat H. Carlet*) einige Mittheilungen über die Fettsäure gemacht und gefunden, dafs sie durch Salpetersäure

*) Journal für practische Chemie, LX, 181.

in Bernsteinsäure verwandelt werde. In wie weit diese Angabe richtig ist, werden die folgenden Versuche darthun.

Die Fettsäure, welche ich der Einwirkung von Salpetersäure unterwarf, wurde zu meinen ersten Versuchen durch Destillation von Baumöl und dem s. g. Stearinöl, später aus Recinusöl nach der Methode von Bouis dargestellt. Die auf diesen verschiedenen Wegen gebildete Fettsäure wird von Salpetersäure immer in gleicher Weise metamorphosirt.

Die Operation wurde in folgender Weise ausgeführt: 50 Grm. Fettsäure wurden mit 5 Pfund Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht in einer wenig geneigten Retorte gekocht, das Destillat in die Retorte zurückgegossen und die verdampfende Salpetersäure von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt; die Oxydation geht sehr langsam von statten; es tritt keine stürmische Gasentwickelung ein, wie bei der Oxydation der Oelsäure. Beim jedesmaligen Erkalten der sauren Lösung krystallisirt die unzersetzte Fettsäure aus; nachdem man aber vier oder fünf Tage das Sieden unterhalten hat, ist sie schon zum gröfsten Theil zerstört und die Lösung bleibt auch nach der Abkühlung klar; die rothen Dämpfe, die sich beim Erwärmen wieder entwickeln, deuten aber noch den Fortgang der Zersetzung an. Erst nach acht bis zehn Tagen kann man die Oxydation als beendigt ansehen.

Die Salpetersäure wurde darauf zum gröfsten Theil abdestillirt, der Rückstand in der Retorte auf dem Wasserbade in einer Schale unter Zusatz von Wasser abgedampft, bis die Salpetersäure gröfstentheils verschwunden war. Dieselbe vollständig zu entfernen geht äufserst langsam, da bei gröfserer Concentration und rascherem Verdampfen die Masse stark gebräunt wird.

Die Salpetersäure haltende Auflösung, welche in der angegebenen Weise ein Paar Tage auf dem Wasserbade behandelt worden war, wurde, auf ein geringeres Volumen eingeengt, zum Krystallisiren hingestellt.

Es scheidet sich beim Erkalten eine reichliche, fast farblose Krystallisation A) von körniger Beschaffenheit aus, während die Mutterlauge B) etwas gefärbt und von Salpetersäure stark sauer ist. Die saure Mutterlauge wurde, mit Wasser verdünnt, bei gelinder Wärme abgedampft; nach dem Erkalten wurde wieder eine Krystallmasse gewonnen, deren Mutterlauge beim erneuerten Verdampfen nochmals eine Krystallmasse in geringer Menge lieferte. Die aus der Mutterlauge B) erhaltenen zwei Krystallisationen wurden mit 4. und 5. bezeichnet. Die übrig gebliebene Mutterlauge war braun gefärbt, erstarrte sich selbst überlassen nach einiger Zeit krystallinisch, und wurde, da sie nur eine sehr geringe Menge ausmachte, nicht weiter behandelt.

Die aus der Hauptlösung zuerst erhaltene Krystallmasse A) wurde in heifsem Wasser aufgelöst; die krystallinisch-körnige Substanz, welche sich beim Erkalten abgeschieden, auf ein Filtrum gesammelt, die Mutterlauge, bis sie beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirte, abgedampft und mit 3. bezeichnet. Die auf dem Filtrum liegenden Krystalle wurden auf gleiche Weise durch Auflösen und Krystallisirenlassen in zwei Theile getheilt, von denen der zuerst angeschossene 1., der aus der Mutterlauge gewonnene 2. benannt wurde.

Jede der fünf Portionen wurde sodann in Alkohol aufgelöst, filtrirt, durch Abdampfen und Krystallisiren wieder gewonnen.

Jede Portion war hinsichtlich des Geschmacks, der Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse den übrigen so ähnlich, dafs man sie sämmtlich für eine und dieselbe Substanz gehalten haben würde, wenn nicht ihre Schmelzpunkte eine auffallende Unbestimmtheit und Verschiedenheit gezeigt hätten.

Die Portion 1. fing nämlich schon bei 130° zu schmelzen an, wurde aber erst bei 145° vollkommen flüssig.

Der Schmelzpunkt von 2. lag zwischen 140 bis 165°, der von 3. zwischen 175 bis 180°, während wieder die Portion 4. und 5. zwischen 130 bis 160° allmälig flüssig wurde.

Durch die Elementaranalyse wurde ausgemittelt, dafs die Portion 1. in 100 Theilen 46,39 Kohlenstoff und 6,26 Wasserstoff enthielt, wogegen in der Portion 3. nur 40,91 Kohlenstoff und 5,10 Wasserstoff gefunden wurden. (Es gaben nämlich bei der ersten Analyse 0,435 Grm. Substanz 0,74 Kohlensäure und 0,245 Wasser, in der zweiten lieferten 0,414 Grm. 0,621 Kohlensäure und 0,190 Wasser.)

Die Portion 3. war demnach reine Bernsteinsäure, an dem Schmelzpunkt und Geschmack, so wie an andern ihrer Eigenschaften als solche leicht erkenntlich.

Zur leichteren Vergleichung führe ich hier die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und die von mir gefundenen Zahlen an :

		Berechnet	Gefunden
C^4	24	40,78	40,91
H^3	3	5,08	5,10
O^4	32	54,24	53,99
	59	100,00	100,00.

Was die Portion 1. betrifft, so wurde sie schon bei mäfsiger Hitze gebräunt und gab dabei ein flüchtiges Sublimat und einen weniger flüchtigen Rückstand.

Die Portionen 1., 2., 4. und 5. wurden defshalb in einen Sublimationskolben gebracht und auf einer kleinen Sandkapelle durch eine untergestellte einfache Spirituslampe eine längere Zeit bei ungefähr 170° erhitzt; bei einer niedrigeren Temperatur geht die Sublimation äufserst langsam von statten. Das Sublimat, welches erhalten wurde, bestand aus gestreiften Nadeln und Blättchen und wurde von Zeit zu Zeit nach dem Erkalten des Kolbens aus demselben entfernt.

Von der sublimirten Substanz wurden 0,406 Grm. zur Elementaranalyse verwendet; sie lieferten 0,703 Kohlensäure und 0,157 Wasser, entsprechend in 100 Theilen 47,22 Kohlenstoff und 4,30 Wasserstoff.

Der analysirte Körper war demnach sublimirte Bernsteinsäure, wie folgende Zusammenstellung darlegt:

		Berechnet	Gefunden
C^4	24	48,00	47,22
H^2	2	4,00	4,30
O^8	24	48,00	48,48
	50	100,00	100,00.

Er hatte denselben Schmelzpunkt wie die sublimirte Bernsteinsäure; ich habe mich aber überzeugt, dafs der Schmelzpunkt dieses Körpers von d'Arcet viel zu hoch angegeben wird; statt 145° mufs es höchstens 120°, vielleicht 115° heifsen.

Nachdem nun die Bernsteinsäure durch Sublimation entfernt worden schien, wurden die Wände und der Hals des Kolbens so gut wie möglich mechanisch gereinigt und mit kaltem Wasser abgespült, wobei die auf dem Boden liegende, geschmolzene Masse wenig angegriffen wird. Sie wird in kochendem Wasser aufgelöst, von dem braunen Zersetzungsproduct durch Filtration getrennt, die Lösung abgedampft und durch Erkalten Krystalle gewonnen, die durch Auspressen von der Mutterlauge befreit werden. Diese nach einer Sublimation erhaltenen Krystalle enthalten noch etwas Bernsteinsäure; sie müssen defshalb von Neuem der eben beschriebenen Behandlung unterworfen werden, was gewöhnlich ein paarmal wiederholt werden mufs. Die Bernsteinsäure verräth ihre Gegenwart sehr deutlich durch die zum Husten reizenden Dämpfe, die sie beim Erhitzen entwickelt; die Dämpfe des in dem Sublimationskolben gebliebenen Rückstandes haben eine solche Wirkung nicht.

Ist es gelungen, die Bernsteinsäure vollständig zu entfernen, so wird die rückständige Substanz durch Thierkohle entfärbt und aus Alkohol auskrystallisirt.

Sie ist eine eigenthümliche Säure, die zwar einen nur schwach sauren Geschmack besitzt, das Lackmus aber deutlich röthet und die kohlensauren Salze mit Brausen zersetzt. Ich habe sie *Oxypyrolsäure* benannt.

Sie krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, ziemlich grofsen, spröden, schiefwinkeligen Blättern, die um einen Mittelpunkt gruppirt sind, eine so unregelmäfsige Begrenzung aber zeigen, dafs sie nicht näher bestimmt werden konnten. Gewöhnlich tritt sie in kugelförmigen, aus blätterigen Individuen zusammengesetzten Krystallaggregaten auf; bei Gegenwart von Bernsteinsäure erscheint sie in warzenähnlichen Gruppen. Es ist mir nicht gelungen, die gröfseren Krystallblätter nach Belieben hervorzubringen.

Die Oxypyrolsäure löst sich in 42 Theilen Wasser von + 20° auf, ist aber in kochendem Wasser viel löslicher; sie krystallisirt beim Erkalten einer warmen, gesättigten Auflösung schöner, als beim Verdampfen einer verdünnten, in welchem Falle sie eine ausgezeichnete Efflorescenz liefert.

Sie schmilzt bei + 130°; schon etwas über 150° wird sie allmälig gebräunt und theilweise unter Abscheidung einer humusartigen Substanz zersetzt; stärker erhitzt giebt sie ein Destillat, welches krystallinisch erstarrt und an dem kälteren Theile des Destillationsgefäfses als ein mehliges Sublimat auftritt. Die Dämpfe haben einen etwas ranzigen Geruch; wie schon bemerkt wurde, belästigen sie, wie die Dämpfe mancher anderen flüchtigen Säuren, die Respirationsorgane nicht.

Die Zusammensetzung wurde durch folgende Elementaranalysen ermittelt.

I.	0,347 Grm.	gaben	0,607	Kohlensäure	und	0,207 Wasser.
II.	0,330 „	„	0,576	„	„	0,204 „
III.	0,342 „	„	0,603	„	„	0,207 „
IV.	0,301 „	„	0,185 Wasser.			

Die Substanz zur Analyse I war aus einer verschiedenen Bereitung erhalten; die Analysen I und II wurden durch Verbrennen mit Kupferoxyd ausgeführt; bei der Analyse III wurde Sauerstoffgas, das aus chlorsaurem Kali in der Verbrennungsröhre entwickelt wurde, durch dieselbe, nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd geleitet; zur Analyse IV wurde chromsaures Bleioxyd angewendet, die Kohlensäurebestimmung ging aber verloren.

Die angeführten Zahlen leiten zur folgenden procentischen Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	47,71	47,60	48,09	—
Wasserstoff	6,63	6,87	6,73	6,83
Sauerstoff	45,66	45,53	45,18	—
	100,00	100,00	100,00.	

Hieraus läfst sich die empirische Formel

$$C^7H^6O^5$$

entwickeln; denn die Verbindung, die sie repräsentirt, besteht aus:

7 Aeq.	Kohlenstoff	42	47,73
6 „	Wasserstoff	6	6,82
5 „	Sauerstoff	40	45,45
		88	100,00.

Meine Versuche, um das Aequivalentgewicht der Säure festzustellen, deuten zwar darauf hin, dafs die angeführte Formel auch die rationelle Zusammensetzung der Säure ausdrückt; indessen bin ich in dieser Hinsicht noch nicht zu ganz befriedigenden Resultaten gelangt.

Das *Silbersalz* enthielt nämlich 57,00 pC. Silber, obgleich die Formel

$$AgO,\ C^7H^5O^4$$

nur 55,38 pC. erfordert.

Das *Natronsalz* krystallisirt in Nadeln, die bei 100° 23,72 pC. Wasser verlieren; sie sind vielleicht nach der Formel

$$NaO,\ C^7H^5O^4,$$

welche 24,62 pC. Wasser erfordert, zusammengesetzt.

Das *Barytsalz* krystallisirt und ist nicht schwerlöslich in Wasser.

Eisenchlorid giebt in neutralen Auflösungen der oxypyrolsauren Salze einen gelbrothen Niederschlag.

Eine genauere Beschreibung dieser Salze, von der mich gegenwärtig Mangel an Material abhält, hoffe ich in einem folgenden Aufsatze liefern zu können.

Berücksichtigt man die hier angeführten Thatsachen, so kann man sich leicht Rechenschaft von der Beschaffenheit der Schlieper'schen Brenzweinsäure und den von ihm mitgetheilten Analysen geben. Entsteht nämlich bei der Oxydation mit Salpetersäure aus der Fettsäure 1 Aeq. Bernsteinsäure $= C^4H^3O^4$ und 1 Aeq. Oxypyrolsäure $= C^7H^6O^5$, so kann das gemengte Oxydationsproduct durch die Formel $C^{11}H^9O^9$ ausgedrückt werden; diese Formel setzt aber, wie leicht ersichtlich ist, ziemlich genau die procentische Zusammensetzung der Brenzweinsäure voraus; sie erfordert nämlich:

Kohlenstoff	44,90
Wasserstoff	6,12
Sauerstoff	48,98
	100,00.

In der von ihm analysirten Substanz hat Schlieper gefunden:

Kohlenstoff	45,27	45,42
Wasserstoff	6,09	6,09
Sauerstoff	48,64	48,49
	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung von Schlieper's Silbersalz stimmt auch mit dieser Annahme so genau überein, dafs das Gemenge, in welchem er 64,11 und 64,01 Silberoxyd gefunden hat, nach der Formel 2 AgO, $C^{11}H^{7}O^{7}$ berechnet, 64,26 AgO enthalten sollte.

Schliefslich will ich hier ein Verhältnifs berühren, welches nicht ganz fremd für den Gegenstand dieser Untersuchung ist.

Bekanntlich hat Laurent bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure neben andern Säuren die Adipin-, Pimelin- und Lipinsäure entdeckt. Von diesen stehen die zwei erstgenannten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu der Oxypyrolsäure in naher Beziehung. Die Lipinsäure betreffend, scheinen einige Chemiker, namentlich Schlofsberger (Lehrb. der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 222) der Ansicht zu sein, dafs sie identisch mit der Brenzweinsäure sei, eine Ansicht, zu welcher die Schlieper'sche Untersuchung einige Veranlassung geben konnte, die aber als eine ganz unstatthafte aufgegeben werden mufs. Bemerkenswerth ist es dagegen, dafs man die Identität der Lipinsäure mit einer andern, nämlich der Bernsteinsäure, nicht vermuthet hat, obgleich die Beschreibung, die Laurent über die Lipinsäure giebt, fast eben so genau auf die Bernsteinsäure eintrifft, und sogar die Elementaranalyse, aus welcher er seine Formel für die Lipinsäure herleitet, ganz ungezwungen zu der Zusammensetzung der Bernsteinsäure führt, wie folgende Vergleichung darlegt :

	Lipinsäure		Bernsteinsäure	Laurent's Analyse
C^5	40,54	C^4	40,78	41,15
H^4	5,41	H^3	5,08	5,50
O^5	54,05	O^4	54,24	53,35
	100,00		100,00	100,00.

Da nun die Bernsteinsäure als Oxydationsproduct mehrerer fetten Körper auftritt, könnte man wohl erwarten, dieselbe auch unter den Oxydationsproducten der Oelsäure anzutreffen, besonders da diese Säure bei Laurent's Versuchen wohl schwerlich ganz frei von Margarinsäure gewesen sein möchte. Ich glaube defshalb, dafs es auf experimentellem Wege dargelegt werden kann, dafs die Lipinsäure Laurent's nichts anderes sei, als eine durch die kohlen- und wasserstoffreichere Adipin- oder Pimelinsäure etwas verunreinigte Bernsteinsäure. Ist aber dieses wirklich der Fall, so möchte wohl auch die Selbstständigkeit der Adipinsäure in Frage gestellt werden können.

Ueber eine neue, von dem Nitrocumarin sich ableitende Base;

von *A. Frapolli* und *L. Chiozza.*

Bleibtreu erwähnt in seiner Untersuchung des Cumarins *) einiger Versuche, eine Reduction des Nitrocumarins zu bewirken. Das von diesem Chemiker durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Nitrocumarin mit Schwefelammonium erhaltene Product war nicht krystallisirbar und

*) Diese Annalen LIX, 177.

löste sich in Ammoniak; es gab mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge, welche Schwefel enthielten. — Auch die Einwirkung der sonst gewöhnlich in Anwendung kommenden Reductionsmittel führt nicht zu einfachen und bestimmten Resultaten. Wasserstoff im Entstehungszustand, wie er aus einer Lösung des Nitrocumarins in Kali entwickelt wird, ist ohne Einwirkung auf diesen Körper. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung von unterphosphorigsaurem Kali oder Ammoniak.

Das einzige Verfahren, nach welchem uns die Reduction des Nitrocumarins gelang, beruht auf der Anwendung des essigsauren Eisenoxyduls, eines Körpers, dessen Vortheile zum Zweck der Reduction ähnlicher Nitroverbindungen Béchamp *) bereits kennen lehrte.

Bringt man Nitrocumarin zu einem Gemenge von verdünnter Essigsäure und Eisenfeile, so tritt bald Einwirkung ein, namentlich wenn man im Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich Eisenoxyd in reichlicher Menge aus, und bei dem Erkalten des Gemenges setzen sich gelbe Nadeln an den Wandungen des Gefäfses ab. Damit die Einwirkung vollständig vor sich gehe, mufs man die Substanzen während 24 Stunden in Berührung lassen. Man filtrirt dann das niedergeschlagene Eisenoxyd von der Lösung von essigsaurem Eisenoxydul ab. Die eingedampfte und zur Abscheidung des während des Eindampfens gebildeten Eisenoxyds wiederholt heifs filtrirte Lösung giebt beim Erkalten gelbe Krystallnadeln einer Substanz, welche alle Charactere einer organischen Base hat und die wir als *Cumaramin* bezeichnen.

Bei Behandlung des Niederschlags mit Alkohol nimmt der letztere eine weitere Menge Cumaramin auf, welches man

---

*) Diese Annalen XCII, 401.

durch Eindampfen der alkoholischen Lösung im Wasserbade und Wiederauflösen des Rückstands in Wasser reinigt. Diese zweite wässerige Lösung wird wie die erste behandelt.

Während des Concentrirens der wässerigen Lösungen und des Filtrirens erleidet ein Theil des Cumaramins, wie es scheint, eine Zersetzung, und die aus einer solchen Lösung erhaltenen Krystalle sind stets durch einen amorphen braunen Niederschlag verunreinigt.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; sie bildeten dann schöne prismatische Nadeln von röthlich-gelber Farbe. Arbeitet man mit einigen Grammen Substanz, so erhält man leicht Nadeln von 6 bis 8 Centimeter Länge. Diese Krystalle lösen sich nur sehr wenig in kaltem Wasser; in einer gesättigten Lösung von essigsaurem Eisenoxydul scheinen sie leichter löslich zu sein. In siedendem Wasser löst sich das Cumaramin mit Leichtigkeit auf; ebenso in siedendem Alkohol. Die kochend gesättigte alkoholische Lösung gesteht bei dem Erkalten. In Aether ist das Cumaramin fast unlöslich. Es schmilzt zwischen 168 und 170°, und bei behutsamem Erhitzen auf eine höhere Temperatur stöfst es gelbe Dämpfe aus, die sich zu blafsgelben Blättchen verdichten. Erhitzt man das Cumaramin rasch in einer Röhre über der Weingeistlampe, so bräunt es sich und destillirt in Form eines schweren Oels über, welches sich zu gelben Krystallen verdichtet, die durch eine kleine Menge eines dem Anilin ähnlich riechenden Oels verunreinigt sind.

Die Analyse des Cumaramins ergab folgende Resultate, welche mit der Formel $C_9H_7NO_2$ *) stimmen :

---

*) nach Gerhardt's Schreibweise; nach der gebräuchlicheren Schreibart $C_{18}H_7NO_4$. D. R.

I. 0,456 Substanz gaben 1,129 CO_2 und 0,180 HO.
II. 0,426 „ „ 1,052 „ „ 0,175 „
III. 0,309 Grm. Substanz gaben 25 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° und 745mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	67,5	67,3	—	67,08
Wasserstoff	4,3	4,5	—	4,34
Stickstoff	—	—	9,1	8,69.

Das Cumaramin verbindet sich leicht mit Salzsäure und bildet ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Salz. Bei Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Cumaramin gesteht die Flüssigkeit zu einer aus Krystallen von Cumaramin gebildeten Masse.

Eine siedende Lösung von Aetzkali zersetzt das Cumaramin rasch. Neutralisirt man dann die Flüssigkeit mit einer Säure, so erhält man braune Flocken.

Bei Zusatz einer Lösung von Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Cumaramin erhält man einen gelben krystallinischen in Wasser unlöslichen Niederschlag. 0,192 dieses Doppelsalzes gaben 0,052 Platin, entsprechend 26,7 pC. Die Formel $C_9H_7NO_2$, ClH, $PtCl_2$ verlangt 26,9 pC. Platin.

Wir bedauern, dafs die kleine Menge Nitrocumaramin, welche wir zu unserer Verfügung hatten, uns nicht erlaubte, die daraus durch Reduction entstehende Base genauer zu untersuchen, und wir beabsichtigen, auf diesen Gegenstand zurück zu kommen, wenn wir über eine neue Menge Material verfügen können.

Ueber Butyl-Mercaptan;
nach *E. Humann* *).

Butyl-Mercaptan wird leicht erhalten durch Destillation der Mischung einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und einer concentrirten Lösung von butylätherschwefelsaurem Kali im Wasserbad, Entwässern des öligen Theils des Destillats mittelst Chlorcalciums und Rectificiren desselben, wobei das zwischen 85 und 95° Uebergehende besonders aufgesammelt wird. Das Butyl-Mercaptan ist eine farblose, leicht-bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und 0,848 spec. Gew. bei 11°,5; es siedet bei 88°; es ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Aether. Seine Zusammensetzung ist $C_8H_{10}S_2$:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	53,52	53,16	53,33
Wasserstoff	11,71	11,32	11,11
Schwefel	—	—	35,56.

Seine Dampfdichte wurde = 3,10 gefunden; für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich zu 3,11.

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf das Butyl-Mercaptan heftig ein. Die Flüssigkeit röthet sich durch Auflösung von Stickoxyd; beim Erwärmen entfärbt sie sich und eine ölartige Schichte scheidet sich ab.

Das Butyl-Mercaptan bildet, wie die andern Mercaptane, metallhaltige Verbindungen. Bei dem Erwärmen mit Kalium entsteht unter Wasserstoffentwickelung eine weifse körnige Substanz $C_8H_9KS_2$; bei Zusatz einer alkoholischen Lösung von Butyl-Mercaptan zu essigsaurem Bleioxyd entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag $C_8H_9PbS_2$. Bei allmäligem Zusatz einer alkoholischen Lösung von Butyl-Mercaptan zu rothem Quecksilberoxyd bildet sich unter Temperaturerhöhung eine weifse Substanz, die bei dem Erkalten der Lösung in siedendem Alkohol weifse, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen von der Zusammensetzung $C_8H_9HgS_2$ giebt.

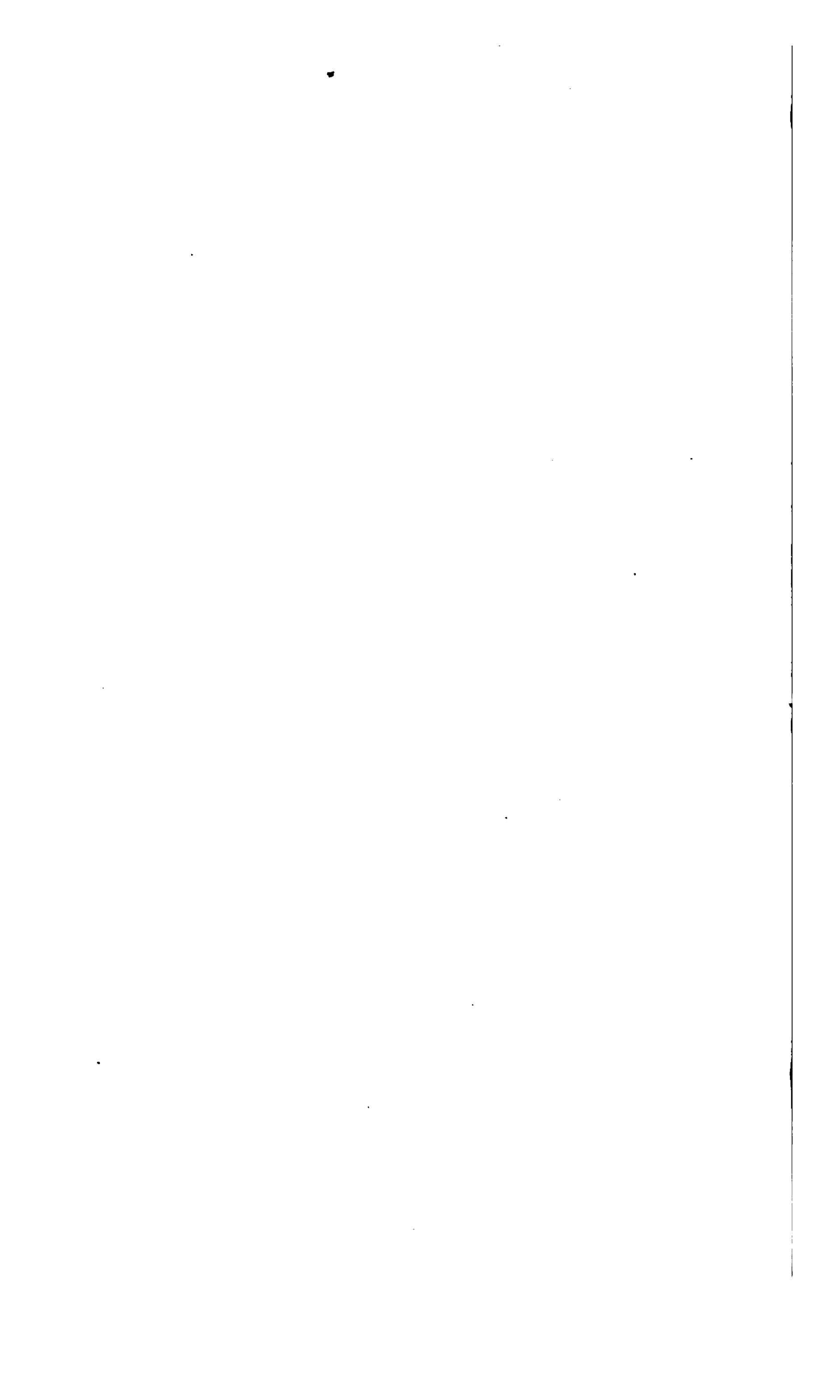
	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	25,78	—	—	25,39
Wasserstoff	5,01	—	—	4,76
Quecksilber	—	52,22	52,88	52,91
Schwefel	—	—	—	16,94.

Essigsaures Kupferoxyd und Goldchlorid geben mit Butyl-Mercaptan weifse Niederschläge.

*) Ann. ch. phys. [3] LXIV, 337.

Ausgegeben den 22. August 1855.





ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Constitution der Mellonverbindungen;

von *Justus Liebig.*

In meiner vor 10 Jahren in diesen Annalen (Bd. L, S. 352) bekannt gemachten Abhandlung habe ich festzustellen gesucht, dafs die Verbindungen des Kaliums und Silbers mit Mellon, mit welchem Namen ich ein Radical bezeichnet habe, welches auf 6 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. Stickstoff enthält, frei von Wasserstoff sind, und die Thatsachen, die ich für die Abwesenheit des Wasserstoffs in diesen Verbindungen mitgetheilt habe, schienen mir so überzeugend zu sein, dafs ich noch heute nicht begreife, wie es möglich gewesen ist, dafs andere Chemiker, darunter Herr Gerhardt, sich entschliefsen konnten, denselben zu widersprechen, ohne ihre entgegenstehende Meinung durch gleichwerthige Thatsachen zu unterstützen.

In seinem neuesten Werke (Lehrbuch der organischen Chemie) sagt Herr Gerhardt in Beziehung auf diese Verbindungen : „*Mellonmetalle* $C_{12}HM_2N_9 = 2\ NCy_2M,\ NCy_2H$. Diese Salze sind zu betrachten als Hydromellon, in welchem H_2 durch M_2 ersetzt worden ist. Mellonkalium ist $C_{12}HK_2N_9 + 10$ aq.“ In einer Note bemerkt Hr. Gerhardt : „Liebig

giebt den Mellonmetallen die allgemeine Formel $C_{12}M_2N_8$ oder C_6MN_4. Diese Formel erklärt aber die Metamorphose des Mellonkaliums durch siedende Kalilösung nicht".

Herr Gerhardt nennt Hydromellon den Rückstand von der Calcination des sogenannten Schwefelcyans, einen Körper, den ich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten konnte, und in welchem später Völckel einen Wasserstoffgehalt nachgewiesen hat. Ueber diesen Körper, den ich als rohes Mellon bezeichnete, sagte ich, dafs derselbe in der Glühhitze in gasförmige Producte zerfalle, und dafs die letzten Portionen Gas, die man daraus erhalte, Stickgas und Cyangas im Volumverhältnifs wie 1 : 3 enthielten. Da ich für diesen Körper keine Formel oder einen Ausdruck für seine Zusammensetzung aufgestellt habe, so konnte ich mich mit keinem Chemiker defshalb in Widerspruch befinden, und es ist wohl aus meinen Untersuchungen einem jeden klar, dafs ich unter Mellon immer und zu allen Zeiten nur den Körper verstanden habe, welcher mit Metallen Verbindungen bildet, von denen ich eine Anzahl der Analyse unterworfen habe.

Ich fand, wie bemerkt, dafs in diesen Verbindungen Wasserstoff als Bestandtheil nicht angenommen werden kann. In meiner oben citirten Abhandlung habe ich (S. 345) erwähnt, dafs es bei Beachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln leicht gelingt, eine sehr beträchtliche Quantität Mellonkalium bei Gelegenheit der Darstellung des Schwefelcyankaliums aus Schwefel und trocknem Blutlaugensalz zu gewinnen, nach der Methode, nach welcher L. Gmelin das Mellonkalium zuerst zufällig erhielt; ich habe diesen Vorgang damals genau studirt und ermittelt, dafs das Mellonkalium in der schmelzenden Masse aus Schwefelcyaneisen zu einer Zeit entsteht, wo das Gemenge sich im glühenden Flusse befindet. Die Masse, welche dünnflüssig ist, wird unter Entwickelung ein Schwefelkohlenstoff dickflüssig und der Gehalt an Mellon-

kalium steigt darin im Verhältnifs, wie der Eisengehalt der Mischung abnimmt.

Die Entstehung einer Wasserstoffverbindung aus Materialien, welche frei von Wasserstoff sind, ist unter diesen Umständen geradezu unmöglich, und da die Analyse des daraus gewonnenen Mellonkaliums noch überdiefs den Beweis geliefert hat, dafs durch Aufnahme der Elemente des Wassers kein Wasserstoff in diese Verbindung eingetreten ist, so ist es weit schwieriger, zu erklären, wie Wasserstoff in diese Verbindung hineinkommen kann, als zu beweisen, dafs Wasserstoff keinen Bestandtheil davon ausmacht.

In den Verbrennungen organischer Körper erhält man, wie man weifs, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz aufserordentlich schwierig und noch keinem gelungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser gänzlich dabei auszuschliefsen. In der Regel liefert defshalb dieses Verfahren bei wasserstoffhaltigen Substanzen etwas mehr Wasser, als dem Wasserstoffgehalt derselben entspricht, und es ist bis jetzt noch Niemanden, der einige Erfahrung in dieser Art von Arbeiten hat, eingefallen, zu behaupten, dafs eine Metallverbindung auf ein oder zwei Aequivalente Metall ein Aequivalent Wasserstoff enthalte, wenn die directe Bestimmung weniger Wasserstoff liefert, als man nach einer solchen Voraussetzung in der Form von Wasser erhalten müfste.

In meinen früheren Versuchen wurden in zwei Analysen des trockenen Mellonkaliums auf 1000 Mgrm. Substanz in der einen 7 Milligrm., in der andern 27 Milligrm. Wasser erhalten, anstatt 33 Milligrm., welche nach Gerhardt's neuester Formel hätte erhalten werden müssen. Bei einer Analyse der Silberverbindung erhielt ich von 1000 Milligrm. in einer Analyse 14 Milligrm., in einer zweiten 24 Milligrm. Wasser. Alle diese Analysen zusammen genommen geben im Mittel

weit weniger, als die Hälfte derjenigen Wasserstoffmenge, welche sie nach Gerhardt's Formel hätten liefern müssen; allein da nach seiner Ansicht diese Verbindungen Wasserstoff enthalten mufsten, so ignorirte er in seinem Buche meine Versuche über das Mellonkalium gänzlich und führte nur die zwei Wasserstoffbestimmungen im Mellonsilber an, von welchen ihm die eine, welche zufällig einen seiner Rechnung genau entsprechenden Wasserstoffgehalt geliefert hatte, den andern drei Analysen gegenüber nicht entscheidend und überdiefs schon defshalb hätte zweifelhaft erscheinen müssen, weil man der Natur der Bestimmung nach jederzeit mehr Wasser erhält, als die Formel verlangt und als erhalten worden ist.

Es bestand demnach, so weit unwidersprechliche und unwidersprochene Thatsachen reichen, kein Grund, in dem Mellonkalium, so wie diefs Herr Gerhardt gethan hat, auf 12 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Wasserstoff als Bestandtheil anzunehmen; wenn ich hier von unwidersprochenen Thatsachen spreche, so meine ich damit, dafs bis jetzt kein Chemiker, nach einer meiner Methoden, Mellonkalium dargestellt und seine Eigenschaften mit denen verglichen hat, die ich beschrieben habe.

Die neue Formel des Herrn Gerhardt für das Mellonkalium ist demnach nicht aus einer Untersuchung hervorgegangen, sondern sie ist von ihm einfach erfunden worden, um die Resultate zu erklären, welche Herr Dr. Henneberg durch die Zersetzung des Mellonkaliums in siedender Kalilauge, eine Untersuchung, die ich veranlafst habe, erhalten hat.

Durch die Wirkung von Kalilauge auf Mellonkalium erhielt Henneberg (diese Annalen LXXIII, 238) Ammoniak, Ammelid und eine neue Säure, *Cyamelursäure*, für die er zwei Formeln aufstellt, von denen er es zweifelhaft läfst, welche davon die richtige ist (siehe S. 248). Nach der einen Formel

enthält diese Säure aufser dem durch Metalloxyde ersetzbaren Hydratwasser keinen Wasserstoff, nach der andern ist in den wasserfreien Salzen 1 Aeq. Wasserstoff enthalten. Alle analytischen Resultate stimmten darin überein, dafs die Säure auf 12 Aeq. Kohlenstoff 7 Aeq. Stickstoff enthalte, über dieses Verhältnifs lag nicht der geringste Zweifel vor. Weder nach der einen noch nach der andern Formel der Cyamelursäure liefsen sich aus dem Mellonkalium, wenn die früher von mir gegebene Formel C_6N_4K die richtige war, die Bildung dieser Säure, des Ammelids und des Ammoniaks erklären. Henneberg vermuthete zwar, dafs in dieser Zersetzung Ameisensäure gebildet werde, er war aber, wie er selbst gesteht, nicht glücklich genug, die Anwesenheit derselben als Zersetzungsproduct darzuthun. In dieser Lage der Dinge trat Herr Gerhardt mit seinen neuen Formeln auf, welche bestimmt waren, uns ohne weitere Versuche über den Zusammenhang dieser Producte aufzuklären. Aus der Formel der Cyamelursäure, so wie sie Henneberg festgesetzt hatte, $C_{12}N_7O_6H_3$ oder $C_{12}N_7O_6H_4$, nimmt Hr. Gerhardt 2 Sauerstoff (= 16) heraus und fügt dafür 1 Aeq. Stickstoff (= 14) hinzu; auf diese Art bekommt er für die Cyamelursäure die Formel $C_{12}N_8O_4H_4$, und jetzt erklärt er die Zersetzung des Mellonkaliums nach der von ihm ebenfalls erfundenen Formel $C_{12}N_9HK_2$ auf die einfachste Weise von der Welt.

Ein solches Verfahren kann von Niemanden gebilligt werden. Meine eigene Erfahrung hat mich belehrt und ich gebe gerne zu, dafs in dem unermefslich angehäuften Materiale der organischen Chemie sich eine Menge Thatsachen und Beobachtungen vorfinden, welche, richtig mit einander verbunden, zu Erklärungen von Erscheinungen oder andern Thatsachen führen, die man für unerklärt oder zur Zeit für unerklärlich gehalten hat, und ich betrachte es für ein grofses Verdienst, wenn, wie diefs Hrn. Gerhardt häufig zum grofsen

Nutzen der Wissenschaft gelungen ist, ein Chemiker sich die Mühe giebt, die unbekannten Beziehungen an das Licht und in das Chaos die Regel und Ordnung zu bringen.

Wenn aber ganz bestimmte und nicht bezweifelbare Thatsachen als nicht bestehend oder falsch erklärt werden, blofs defshalb, weil sie im Widerspruch stehen mit persönlichen Ansichten, so heifst diefs denn doch die Natur und den Zweck der chemischen Forschung vernichten. Ich für mein Theil gebe meine Theorieen jedem Preis und erkenne jedem die Befugnifs zu, seine eigenen Gedanken über eine Erscheinung zu haben; es ist mir niemals in den Sinn gekommen, meine Theorie über die Constitution der organischen Säuren zur Zeit vielleicht, wo diefs passend gewesen wäre, oder über die Essigsäurebildung, über die Bildung des Blutlaugensalzes u. s. w. u. s. w. nur mit einem Worte zu vertheidigen; ich erkenne zuletzt bereitwillig die Thatsachen an, durch die ein anderer Chemiker andere von mir ermittelte Thatsachen berichtigt, allein Herr Gerhardt mufs durch den mit so grofser Bitterkeit und Rücksichtslosigkeit geführten Streit über die Constitution der nämlichen Mellonverbindungen zur Einsicht gekommen sein, dafs ich Niemanden, wer es auch sei, das Recht einräume, die Thatsachen, zu welchen mich meine experimentellen Arbeiten geführt haben, zu entstellen, oder ohne gleichwerthige experimentelle Gründe für falsch zu erklären. Die Thatsachen, zu welchen ein Chemiker durch seine Untersuchungen geführt wird, sind der Boden, auf dem er steht, und den er sich ohne Weiteres nicht hinwegnehmen lassen darf. Die Theorieen, auch die besten, fallen dem Menschen ohne sein Zuthun zu, und es ist viel leichter, eine gute Theorie zu machen, als die allereinfachste Thatsache durch das Experiment sicher zu stellen.

Niemand wird von dem Autor eines systematischen Werkes über organische Chemie verlangen, dafs er den

Lesern seines Buches seine ihm eigenthümlichen Ansichten über die Constitution und Zusammensetzung der Verbindungen, die er beschreibt, vorenthalten solle, es wird ihm diefs ganz im Gegentheil Jedermann Dank wissen; aber es kann einem Autor nicht gestattet sein, seine subjectiven Ansichten in seinem Buche an die Stelle der Thatsachen zu setzen und diese gänzlich mit Stillschweigen zu übergehen, wie wenn sie gar nicht existirten.

Kein Chemiker wird aus Hrn. Gerhardt's neuestem Werke die Gründe herausfinden, welche mich bestimmen mufsten, die Abwesenheit des Wasserstoffs in den trockenen Mellonverbindungen zu behaupten, und Dr. Henneberg's zahlreiche Analysen werden in einer Note auf folgende einfache Weise abgefertigt: „Henneberg bezeichnet die cyamelursauren Verbindungen durch Formeln, welche mir nicht richtig zu sein scheinen", und diefs sagt Herr Gerhardt ohne nur anzugeben, welches die Formeln sind, zu denen Henneberg durch seine Analysen gelangt ist.

Ein Buch nach diesen Grundsätzen verfafst verhält sich wie der Roman zur Geschichte; man bedenke nur, welchen Werth das treffliche Werk L. Gmelin's für uns hätte, wenn er mit gleicher Willkür die Thatsachen unterdrückt und an die Stelle derselben seine subjectiven Meinungen als Wahrheiten gegeben hätte.

In der organischen Chemie ist es unerläfslich nothwendig, den Erscheinungen, welche ihre Erklärungen noch nicht gefunden haben, den vollen Reiz zu lassen, der in ihrer Unerklärtheit liegt, da es für die Wissenschaft im Ganzen, so wie für den einzelnen Chemiker ganz unerheblich ist, zu welcher Zeit, ein Jahr früher oder später, ihre Erklärung gefunden wird. Wenn eine experimentelle Untersuchung für die Erklärung nothwendig ist, so schreckt eine jede vor-

greifende Theorie andere Chemiker um so mehr ab, sich damit abzugeben, je abgerundeter und vollkommener die Theorie ist, weil Niemand sich damit abgeben mag, den Schlüssel zu suchen, von dem in diesem Fall vorausgesetzt werden kann, dafs das Endergebnifs aller Bemühungen darauf hinausgeht, zu beweisen, dafs ihn ein anderer bereits in der Tasche hat; und doch wird eine Reihe von Resultaten dauernd für die Wissenschaft erst durch den erworben, der die Untersuchung wiederholt und bestätigt.

In ganz gleicher Weise verfährt Herr Gerhardt in seinem Werke bei der Beschreibung einer ganzen Anzahl von andern Verbindungen, von denen ich nur das Ammelid hier erwähnen will.

Mit Ammelid habe ich ein Zersetzungsproduct des Melams bezeichnet, dessen Analyse zu der Formel $C_{12}H_9N_9O_6$ geführt hat.

Bei einer neuen Untersuchung der Destillationsproducte des Harnstoffs entdeckte Wöhler mit mir gemeinschaftlich (diese Annalen LIV, 371) einen neuen Körper, welcher dem Ammelid in seinen Eigenschaften sehr ähnlich und im Verhalten ganz gleich ist. Beide, das Ammelid aus dem Melam und der Körper aus dem Harnstoff, den ich mit Henneberg mit Melanurensäure bezeichnen will, liefern bei Behandlung mit Säuren und Alkalien Ammoniak und Cyanursäure. Unsere Analyse des letzteren führte zu der Formel $C_6N_4H_4O_4$. Der Unterschied beider Verbindungen besteht darin, dafs das Ammelid 1 Volumatom N und H mehr und 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als der Körper aus dem Harnstoff. Beide sind Repräsentanten der Cyanursäure, welche die folgende Reihe bilden, worin M 1 Volumatom N ($\frac{1}{2}$ Aeq.) + 1 Volumatom H bedeutet.

$Cy_6O_6H_6$ Cyanursäure
$Cy_6M_6H_6$ Melamin
$Cy_6M_4O_2H_6$ Ammelin
$Cy_6M_3O_3H_6$ Ammelid
$Cy_6\left.\begin{matrix}M_2\\O\end{matrix}\right\}O_3H_6$ Melanurensäure (Körper aus dem Harnstoff)
$Cy_6O_3O_3H_6$ Cyanursäure

Man bemerkt leicht, daſs Ammelid und Melanurensäure in der Reihe neben einander stehen, und dieser Umstand erklärt ihre groſse Aehnlichkeit in den Eigenschaften. Aus den Formeln ergiebt sich, daſs beide Körper in der Analyse sehr nahe denselben procentischen Kohlenstoffgehalt geben müssen. Den Elementen nach enthält
das Ammelid 2 At. wasserfreie Cyanursäure $C_{12}N_6O_6 + 3\,NH_3$
die Melanurensäure 2 At. Cyanursäure $C_{12}N_6O_6 + \left\{\begin{matrix}2\,NH_3\\2\,HO\end{matrix}\right.$,
und es kann, wenn man sich denkt, daſs aus dem Ammelid 1 Aeq. Ammoniak hinweggenommen (= 17) und ersetzt wird durch 2 At. Wasser (= 16) der Kohlenstoffgehalt kaum geändert werden, aber der Wasserstoff muſs in der Melanurensäure um $^1/_9$ niedriger sein.

Unter Ammelid giebt Herr Gerhardt in seinem Buche meine und Wöhler's Formel der Melanurensäure $C_6N_4H_4O_4$; er sagt, es entstehe durch Einwirkung concentrirter Säuren auf Melam und Ammelin; weiter bemerkt er, man erhalte es auch bei Einwirkung der Wärme auf Harnstoff. In der Note wird hinzugefügt: „Herr Liebig repräsentirt das Ammelid durch die Formel $C_{12}N_9H_9O_6$, aber die Formel $C_6N_4H_4O_4$ scheint mir den Reactionen besser zu entsprechen"; er giebt dann den Kohlen- und Wasserstoffgehalt, den er durch die Analyse der Melanurensäure erhalten hat, Zahlen, welche mit meiner und Wöhler's Formel übereinstimmen.

Herr Gerhardt erklärt diese zwei Körper für identisch, ohne beide in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung untersucht und verglichen zu haben; die Reactionen beider Körper sind thatsächlich ganz gleich, aber die eine Formel scheint ihm den Reactionen *besser* zu entsprechen. Die Identität beider könnte nur erwiesen werden durch die Führung des Beweises, dafs beide Körper nicht gleichen Kohlenstoffgehalt, sondern einerlei Mengen Stickstoff, das Ammelid nicht mehr wie die Melanurensäure enthalte! Dafs der Körper als Zersetzungsproduct des Harnstoffs entdeckt und die Formel $C_6N_4H_4O_4$ von mir und Wöhler festgestellt wurde, und dafs wir den mindesten Antheil daran haben, wird in diesem Werke mit keinem Worte erwähnt; es wird aber gesagt: „nach Laurent und Gerhardt erhält man das Ammelid am vortheilhaftesten, wenn Harnstoff in einer Porcellanschale bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird." Ich glaube zwar nicht, dafs es Herr Gerhardt der Mühe werth hält, durch diese Wendung glauben zu machen, er habe mit Laurent diesen Körper entdeckt, es sieht aber täuschend darnach für den nichtkundigen Leser aus. In der Note ist meine Abhandlung vom Jahr 1834, dann Knapp's Arbeit, zuletzt Laurent und Gerhardt's Ann. d. chim. et de phys. [3] XIX, 94 citirt, allein nicht die Notiz in den Annalen Bd. LIX, S. 371, worin W. und ich das neue Zersetzungsprodukt aus Harnstoff beschrieben haben.*) Der Ruhm, der sich an die Entdeckung

*) Ich finde in meinen Notizbüchern einige Bestimmungen, welche in Folge des Eingriffes des Herrn Gerhardt in unsere Arbeit damals nicht weiter beschrieben wurden, und die ich hier erwähne, um sie nicht verloren zu geben. Die Melanurensäure löst sich in Ammoniakflüssigkeit und in schwacher Kalilauge. Die letztere Lösung giebt mit Silbersalzen eine Silberoxydverbindung, welche nach dem Glühen in zwei Versuchen 57,38 und 56,56 Silber hinterliefs; sie ist nach der Formel $C_{12}N_7H_3O_6 + 3\ AgO$ zusammengesetzt und ent-

eines neuen Körpers in der organischen Chemie knüpft, steht im umgekehrten Verhältnifs zu der Zahl dieser Verbindungen, welche es überhaupt giebt, und diese ist kaum übersehbar grofs, und ich habe diesen an sich sehr wenig bedeutenden Gegenstand nur defshalb hier berührt, um auf einen Mifsstand aufmerksam zu machen, der sich in Herrn Gerhardt's Werk nicht allein findet und der mit einem trivialen Bilde verglichen darin besteht, dafs der Autor des Buches sich gegen den Urheber und Entdecker von Beobachtungen und Thatsachen, die der erstere beschreibt, wie ein Mann verhält, der sich auf das Pferd eines andern setzt und ganz wohlgemuth einherzieht, weil ihm scheint, dafs er besser reiten könne, während er den Besitzer des Pferdes zu Fufs (in kleinen Noten) nebenherlaufen läfst.

Die Untersuchung Henneberg's über die Producte, welche sich aus dem Mellonkalium durch die Einwirkung starker Alkalien erzeugen, veranlafsten mich, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen, indem sich, wie bemerkt, die Zusammensetzung derselben, ohne willkürliche Annahmen, aus der des Mellonkaliums nicht entwickeln liefs; es war eine Lücke in der Erklärung der Bildung der Cyamelursäure, welche nur durch eine neue Untersuchung ausgefüllt werden konnte.

Ich habe mich in den letzten Jahren mit der Darstellung der Mellonverbindungen und ihrer Zersetzungsproducte beschäftigt, und glaube jetzt dahin gelangt zu sein, über die Bildung sowohl wie über das Verhalten des Mellonkaliums vollständigere Aufschlüsse geben zu können.

Ich begann damit, die Zersetzungsproducte des Mellonkaliums durch verdünnte Mineralsäuren zu studiren, um die Richtigkeit meiner früheren Formel auf die Probe zu stellen;

---

steht aus der Melanurensäure $C_{12}N_8H_8O_8$, indem 1 Aeq. Ammoniumoxyd NH_4O und 1 Aeq. Wasser durch 3 At. Silberoxyd ersetzt werden.

bei vollständiger Zersetzung mit einer Säure hätte das Mellonkalium in Kohlensäure, Ammoniak, oder in Cyanursäure, Ammoniak, Ameisensäure und Kali zerfallen müssen. Wenn man in kochende verdünnte Salzsäure eine gleichfalls heifse und verdünnte Lösung von Mellonkalium giefst, so mischen sich beide Flüssigkeiten ohne alle Trübung. Neutralisirt man eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag; wird das Gemisch aber eine Stunde etwa im Sieden erhalten, so bleibt es nach Zusatz von Ammoniak klar und es liefert dann nach dem Abdampfen und Abkühlen eine Krystallisation von reiner Cyanursäure *), später von Salmiak und Chlorkalium. Ein anderes festes Product wird hierbei nicht wahrgenommen.

Die erhaltene Cyanursäure schien mir anfänglich einige Verschiedenheit von der gewöhnlichen darzubieten, indem sie beim Erhitzen einen gelben Rückstand hinterliefs; allein ich überzeugte mich, dafs jede Cyanursäure, nach welcher Methode sie auch dargestellt sein mag, wenn sie stärker, als zur Destillation nöthig ist, erhitzt wird, einen solchen Rückstand hinterläfst, der zuletzt in Cyangas und Stickgas aufgeht.

Wird die Zersetzung des Mellonkaliums durch Salzsäure in einer Retorte mit Kühlvorrichtung vorgenommen, die alle hierbei auftretenden flüchtigen Producte zu sammeln erlaubt, so erhält man ein saures Destillat, worin aber aufser Salzsäure keine andere Substanz entdeckbar ist.

Diese Versuche verschiedentlich wiederholt gaben keine

---

*) Cyanursäure aus Mellonkalium durch Salzsäure:
1,781 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,399 HO = 22,4 pC. Krystallwasser.
0,8030 Grm. trockene Substanz gaben 0,8258 CO_2 u. 0,1724 HO.

			Rechnung:	Gefunden:
$C_6N_3H_3O_6 + 4$ aq.		=	21,82	22,40
$C_6N_3H_3O_6$	C	=	27,91	28,04
	H	=	2,32	2,37

Spur Ameisensäure; bei Zersetzung des Mellonkaliums in kochender Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und man erhält bei einer gewissen Concentration Krystalle von Cyamelursäure und die alkalische Flüssigkeit giebt bei diesem Zeitpunkte, mit einer Salmiaklösung vermischt, einen starken weifsen Niederschlag von Ammelid. Wird aber die Mischung längere Zeit im Sieden erhalten, so bringt Salmiak keine Fällung mehr darin hervor, wohl aber entsteht, wenn nach dem Salmiakzusatz die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt wird, ein weifser Niederschlag von Melanurensäure. Setzt man das Kochen fort, so verschwindet unter fortdauernder Ammoniakentwickelung auch die Melanurensäure und man erhält nach Sättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Essigsäure eine Krystallisation von saurem cyanursaurem Kali, aus dem sich durch Auflösung in verdünnter Salzsäure Krystalle von reinem wasserfreiem Cyanursäure-Hydrat absetzen.

Wenn man die alkalische Flüssigkeit anstatt mit Essigsäure mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und dann der Destillation unterwirft, so erhält man ebenfalls keine *Ameisensäure*.

Da man nach diesen Versuchen aus Mellonkalium durch Zersetzung mit Salzsäure oder kaustischen Alkalien keine anderen End-Producte erhält, als Salmiak, Chlorkalium und Cyanursäure, oder cyanursaures Kali und Ammoniak, so lag in diesen Producten ein directer Beweis, dafs die Formel, welche ich für das Mellonkalium früher gegeben hatte, mit einem Fehler behaftet sein mufste.

Diefs hat sich denn auch herausgestellt; es fand sich, dafs das Mellonkalium auf 1 Aeq. Kalium 6 Aeq. Kohlenstoff und $4\frac{1}{3}$ Aeq. Stickstoff, oder auf 18 Aeq. Kohlenstoff 13 Aeq. Stickstoff enthält. Diefs ist ein so unerwartetes und ungewöhnliches Verhältnifs, dafs es einer grofsen Reihe übereinstimmender Versuche bedurfte, um über die Richtigkeit desselben jeden Zweifel zu verbannen.

Die *Mellonwasserstoffsäure* ist, wie aus der Untersuchung ihrer Salze hervorgeht, nach der Formel $C_{18}N_{13}H_3$ zusammengesetzt; bei ihrer Verbindung mit Metalloxyden wird aller oder ein Theil des Wasserstoffs vertreten durch Metalle.

Mellonwasserstoffsäure.

Ich habe versucht, diese Säure auf verschiedenen Wegen darzustellen, und es gelingt auch leicht, sie in Auflösung zu erhalten. Durch Fällung einer warmen Auflösung von Sublimat mit Mellonkaliumlösung erhält man einen feinkörnigen, blendend weifsen Niederschlag von Mellonquecksilber, welcher sich nach dem Auswaschen schon in der Kälte in verdünnter Blausäure löst. Leitet man durch diese Auflösung Schwefelwasserstoff, so schlägt sich alles Quecksilber als Schwefelquecksilber nieder, und bei gelindem Erwärmen läfst sich alle Blausäure entfernen und man hat eine Lösung von Mellonwasserstoffsäure in Wasser, welche stark sauer schmeckt und reagirt, mit Alkohol mischbar ist ohne Trübung; sie treibt aus kohlensauren Salzen unter Aufbrausen die Kohlensäure aus und giebt, mit Kali neutralisirt, in allen seinen Eigenschaften unverändertes krystallisirtes Mellonkalium.

Dampft man die Lösung der Mellonwasserstoffsäure in der Wärme oder Kälte in der Luft oder in der Leere ab, so scheiden sich weifse Häute oder Flocken ab; man erhält einen weifsen, etwas krystallinischen Rückstand, der sich in kaltem Wasser nur zum Theil wieder löst. Die Mellonwasserstoffsäure wird unter diesen Umständen nicht gänzlich zersetzt, denn der in Wasser lösliche Theil giebt stets durch Sättigung mit Kali und Zusatz von Weingeist eine gewisse Menge Mellonkalium.

Dampft man die Lösung des Mellonquecksilbers in Blausäure, ohne das Quecksilber daraus zu entfernen, ab, so bleibt ein weifser, in Wasser unlöslicher Rückstand, der Quecksil-

ber in chemischer Verbindung enthält. Das sich bildende Cyanquecksilber scheint demnach durch Mellonwasserstoffsäure beim Abdampfen wieder zersetzt zu werden.

Setzt man einer Auflösung von Melloncalcium in heifsem Wasser Oxalsäure zu, bis keine Fällung mehr entsteht, filtrirt den Niederschlag von oxalsaurem Kalk ab und dampft die Flüssigkeit in der Wärme ein, so krystallisirt aus der Lösung ein saures Kalksalz der Mellonwasserstoffsäure aus. Auch bei einem Ueberschufs von Oxalsäure wird der Kalk nicht gänzlich ausgefällt.

Mellonkalium.

Ich habe Mellonkalium nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt, durch Zusammenschmelzen des Schwefelcyankaliums mit Antimon- und Wismuthchlorür, oder mit dem Rückstand, der bei schwacher Calcination des Melams bleibt, mit Melam und durch einfaches Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz (s. d. Ann. Bd. L, S. 348).

Zur Darstellung des Mellonkaliums mit Antimonbutter bringt man 7 Theile Schwefelcyankalium in einer Porcellanschale in Flufs und erhält es darin, bis es ohne Aufschäumen und ruhig fliefst, man giefst sodann 3 Theile frisch geschmolzenes Antimonchlorür in kleinen Portionen hinzu. Die Mischung mufs in einer hohen und weiten Porcellanschale geschehen. Sobald sich beide Materien berühren, entsteht ein starkes Aufblähen, unter lebhafter Entwickelung von Schwefelkohlenstoffdampf, der in der Regel in Flammen ausbricht, die man durch Bedecken mit einer flachen Schale erstickt. Man erhält eine rothbraune blasige Masse, die man zerreibt und in einem eisernen Tiegel unter Umrühren so lange erhitzt, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons in der breiartig erweichten Masse geschmolzen ist und am Boden sich gesammelt hat. Die Masse wird alsdann in kochendem Wasser

gelöst und filtrirt, das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat gekocht, so lange dies noch schwarz wird, um etwas Schwefelkalium und gelöstes Schwefelantimon zu entfernen, zum zweitenmal filtrirt und erkalten gelassen.

Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten in der Regel zu einem krystallinischen Brei von schneeweifsem Mellonkalium. Man wirft es auf ein Filter, läfst die Flüssigkeit abfliefsen, und läfst die Masse, ohne auszuwaschen, mit dem Filter in ungeleimtes Papier eingeschlagen zwischen zwei Ziegelsteinen, die man mit Gewichten nach und nach beschwert, über Nacht liegen. Die trocken gewordene Masse löst man zum zweitenmal in heifsem Wasser und verfährt wie vorher. Bei der dritten Krystallisation setzt man der heifs filtrirten Flüssigkeit etwas Weingeist zu, bis eine schwache, wieder verschwindende Trübung erscheint. Den sich absetzenden Krystallbrei wascht man nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Weingeist, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit Eisenchlorid nicht mehr röthet und demnach kein Schwefelcyankalium mehr enthält.

Anstatt des Antimonchlorürs kann man sich mit gleichem Vortheil des Wismuthchlorürs bedienen. Man stellt diese Verbindung durch Erhitzen von käuflichem Wismuth in einem Chlorgasstrome, am besten in einem wagerecht in einem Verbrennungsofen liegenden, an dem einen Ende einen halben Zoll aufwärts, dann wieder abwärts gebogenen Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase dar; das überdestillirte Chlorür reinigt man von allen fremden Chlorüren durch eine Rectification in demselben Apparate. Vor seiner Anwendung wird es nochmals geschmolzen, nach dem Erstarren noch heifs zerrieben und das Pulver in das geschmolzene Schwefelcyankalium eingetragen. Auf zwei Theile Schwefelcyankalium nimmt man ein Theil Wismuthchlorür; nimmt man von letz-

terem ein gröfseres Verhältnifs, so kommt die Masse nicht zum Flufs.

Zur Darstellung des Mellonkaliums aus Melam schmilzt man 8 Theile Schwefelcyankalium zusammen mit 4 Theilen vorher schwach geglühtem Melam, welches nach und nach eingetragen wird. Zu hohe Hitze mufs man vermeiden. Wenn die in der schmelzenden Masse emporsteigenden Gasblasen sich nicht mit blauer Flamme entzünden (Schwefelkohlenstoff), sondern mit rother Farbe brennen, was eine Cyanentwickelung anzeigt, so mufs man die Temperatur mäfsigen. Das Melam bereitet man sich durch Erhitzen in einer Porcellanschale eines Gemenges von gleichen Theilen Salmiak und Schwefelcyankalium unter beständigem Umrühren, bis keine Dämpfe von Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium mehr entweichen und der Salmiak anfängt, sich zu sublimiren. Die Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, der Rückstand getrocknet und vor seiner Anwendung schwach geglüht.

Bei der Darstellung des Mellonkaliums durch Schmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz ist der Zusatz von kohlensaurem Kali am Ende der Schmelzung positiv schädlich; der kleinste Ueberschufs macht, dafs das gebildete Mellonkalium wieder zerstört wird.

Das reine Mellonkalium stellt weiche, verfilzte, sehr feine, seidenglänzende weifse Nadeln dar, die in ihrem Aussehen kaum von schwefelsaurem Chinin zu unterscheiden sind.

25,129 Grm. kalt gesättigter Lösung des reinen Mellonkaliums in Wasser gaben nach dem Abdampfen 0,661 trockenes Mellonkalium, hiernach enthalten 100 Theile gesättigter Lösung 2,60 Mellonkalium, und 100 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 2,67 Theile. In heifsem Wasser ist es weit löslicher, es ist unlöslich in Alkohol; das Mellonkalium krystallisirt schwierig, auch aus warm gesättigten Lösungen, sehr leicht hingegen, wenn etwas Weingeist zugesetzt

wird. Die Löslichkeit in kaltem Wasser wird durch Gegenwart von fremden Salzen ausnehmend vermindert. Eine warme gesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten tagelang steht, ohne zu krystallisiren, setzt bei Zusatz von einigen Tropfen einer Schwefelcyankaliumlösung augenblicklich Krystalle ab.

Die Auflösung des Mellonkaliums in Wasser schmeckt eben so bitter, wie schwefelsaures Chinin; das Salz zeigt bei Dosen bis zu einer Drachme auf Menschen und Thiere keine in die Augen fallenden Wirkungen, wenigstens keine solche, die es von den Bitterstoffen unterscheiden.

Es ist mir nicht gelungen, das nach den verschiedensten Methoden dargestellte Salz mit demselben Krystallwassergehalte wie früher zu erhalten, und ich bin nicht im Stande, eine Erklärung davon zu geben.

Krystallisirtes lufttrockenes Mellonkalium bei 200°

1)	1,6134	verloren	0,2906	Wasser	= 18,01	%
2)	2,5494	„	0,4593	„	= 18,01	„
3)	2,2341	„	0,4076	„	= 18,24	„
4)	2,2372	„	0,4062	„	= 18,15	„
5)	1,9284	„	0,3529	„	= 18,36	„
6)	1,8520	„	0,3400	„	= 18,35	„
7)	1,6725	„	0,3035	„	= 18,14	„
8)	1,2950	„	1,2340	„	= 18,07	„
9)	1,3730	„	0,2510	„	= 18,49	„
10)	1,1582	„	0,2040	„	= 17,63	„
11)	1,445	„	0,250	„	= 17,30	„
12)	1,7920	„	0,322	„	= 17,99	„
				Mittel	18,06	% Wasser.

Das *krystallisirte Mellonkalium* besteht hiernach:

			in 100
aus 1 At. Mellonkalium	$C_{18}N_{13}K_3$	= 407,6	— 81,91
„ 10 „ Wasser		= 90,0	— 18,09
		497,6.	

Das wasserfreie Mellonkalium schmilzt erst in der Rothglühhitze, ohne eine Spur Ammoniak zu entwickeln, und zersetzt sich in höherer Temperatur in Cyangas, Stickgas und Cyankalium. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt Mellonkalium einen schneeweifsen Niederschlag von Mellonsilber, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Kali. Ich habe dieses Verfahren zur Bestimmung des Kaliums in dem trocknen Mellonkalium angewendet und es wurde erhalten :

1)	von 1,061 Mellonkalium	0,819 Salpeter	= 29,89	pC. Kalium
2)	„ 1,5688 „	1,1394 „	= 28,13	„ „
3)	„ 1,5904 „	1,1848 „	= 28,73	„ „
4)	„ 0,8652 „	0,6285 „	= 28,13	„ „

100 Theile enthalten im Mittel 28,72 Kalium.

Wasserstoffbestimmung :

1,6046 getrocknetes Mellonkalium lieferten im Sauerstoffstrome verbrannt 0,0105 Wasser oder 0,06 pC.

Wenn das Mellonkalium auf 3 Atome Kalium 1 Aeq. Wasserstoff enthielte, so würde man von 1000 Milligrm. durch Verbrennung 21,9 Milligrm. Wasser erhalten haben; es ist aber in der Wirklichkeit auch nicht der dritte Theil dieser Wassermenge erhalten worden, und es geht hieraus hervor, dafs das Mellonkalium keinen Wasserstoff enthält.

Stickstoffbestimmung. Nach Varrentrapp und Will's Methode lieferten :

	trockenes Mellonkalium	Platinsalmiak	Stickstoff
1)	0,3146	0,9975	= 45,00 pC.
2)	0,2435	0,763	= 44,52 „
3)	0,2246	0,6942	= 43,81 „
4)	0,6174	0,9205	= 44,20 „

100 Th. trock. Mellonkalium enthalten im Mittel 44,38 Stickstoff.

Nach früheren Versuchen (diese Ann., Bd. L, S.353) hatten 1,242 Grm. mit geschmolzenem chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,169 Grm. Kohlensäure, und 0,814 Grm. Mellonkalium 0,780

Grm. Kohlensäure geliefert, entsprechend im Mittel 26,12 pC. Kohlenstoff.

Das Mellonkalium enthält hiernach :

				in 100	Analyse
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	26,49	26,12
13	„	Stickstoff	182	44,66	44,38
3	„	Kalium	74	28,84	28,72
1	Atom	Mellonkalium =	364	100,00	99,22

Ich habe bereits (Bd. LVII, S. 111) erwähnt, dafs die Mellonwasserstoffsäure noch zwei Salze mit Kalium bildet; das eine ist der weifse kreideähnliche Niederschlag, den man erhält, wenn man eine mäfsig verdünnte Auflösung von Mellonkalium in warme verdünnte Salzsäure giefst. Dieser Niederschlag löst sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser mit stark saurer Reaction, leicht in einer Auflösung von essigsaurem Kali. Setzt man Salzsäure zu der Mellonkaliumlösung, so ist der Niederschlag gallertartig durchscheinend und von sehr wechselnder Zusammensetzung.

Saures unlösliches Mellonkalium.				Kohlensäure.		Wasser.
1) 0,587	Grm.	bei 100 getrocknet	lieferte	0,687	und	0,0415
2) 0,4045	„	„	„	0,475	„	0,027
1) 0,421	„	„	„	0,129 Salpeter		
2) 0,8385	„	„	„	0,271	„	

Hiernach besteht das Salz aus :

				in 100	Analyse
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	32,60	31,97
13	„	Stickstoff	182	54,45	
2	„	Wasserstoff	2	0,60	0,76
1	„	Kalium	39,2	11,83	11,93
		1 Atom =	321,2	99,98.	

Das andere saure Salz des Mellonkaliums ist löslich in kaltem Wasser; man erhält es durch Vermischen einer warm gesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum concentrirter Essigsäure; es krystallisirt aus dieser

Mischung in glänzenden, schief rhombischen Blättchen, welche in der Wärme verwittern; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt in neutrales und in das vorhin beschriebene unlösliche weifse Salz.

Lösliches saures Mellonkalium.

1,262 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,1650 Wasser = 13,07 pC.

0,957 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,122 Wasser = 13 pC.

1) 1,1053 Grm. getrocknetes Salz lieferte durch Verbrennung 0,032 Wasser = 0,43 pC.

2) 0,8552 Grm. getrocknetes Salz lieferte 0,9015 Kohlensäure.

1) 0,8126 Grm. getrocknetes Salz lieferte 0,6303 Salpeter = 22,07 Kalium.

2) 0,8385 Grm. getrocknetes Salz lieferte 0,378 Salpeter = 20,24 Kalium.

Hiernach besteht dieses Salz aus :

		in 100 Theilen	Analyse
18 Aeq. Kohlenstoff	108	29,23	28,75
13 „ Stickstoff	182		
1 „ Wasserstoff	1	0,27	0,43
2 „ Kalium	78,4	21,22	21,13
1 Atom trockenes Salz =	369,4	100,09	100,00
6 Aeq. Wasser	54,0	14,6	14,9 Wasser
	423,4.		

Mellonsilber. Der durch Mischung einer siedenden Lösung von neutralem Mellonkalium mit salpetersaurem Silberoxyd entstehende weifse Niederschlag ist bei 180° getrocknet wasserfrei.

Wasserstoffbestimmung. In zwei mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen, in welchen Mellonsilber in einem Sauerstoffstrome verbrannt wurde, erhielt man von

0,7582 Grm. Mellonsilber 0,003 Grm. Wasser = 0,004 pC.
0,6708 „ „ 0,002 „ „ = 0,003 pC.

Wenn das Mellonsilber auf 12 Aeq. Kohlenstoff, nach der Formel des Herrn Gerhardt, 1 Aeq. Wasserstoff enthalten hätte, so würde man von 1000 Mgrm. desselben 21,7 Mgrm. Wasser, auf 18 Aeq. Kohlenstoff 14 Mgrm. Wasser erhalten haben müssen, ohne den Ueberschufs von hygroscopischem Wasser zu rechnen, welcher in dieser Art von Analysen unvermeidlich ist; in der Wirklichkeit wurde nur ⅙ resp. ¼ dieser Wassermenge, auf 1000 Mgrm. der Silberverbindung nur 3½ Mgrm. Wasser erhalten. Das trockene Mellonsilber enthält hiernach keinen Wasserstoff als Bestandtheil des Radicals.

Das Mellonsilber für sich geglüht hinterläfst, wie das Cyansilber unter gleichen Verhältnissen, eine Verbindung von Silber mit Paracyan, welche durch Natronkalk, weil das Silber das Wasser nicht zersetzt, nur unvollständig ihren Stickstoffgehalt als Ammoniak ausgiebt. Ich habe als Controle für die im Mellonkalium ermittelte Stickstoffmenge eine Reihe von Mellonmetallen der qualitativen Analyse unterworfen, welche bei dieser Klasse von Verbindungen sehr scharfe und genaue Resultate giebt.

Das durch Verbrennung mit Kupferoxyd entwickelte Gasgemenge gab bei Anwendung von

	Stickstoff			Kohlensäure
I. Mellonsilber	144,4	Volum	auf	193,8
II. Mellonquecksilber	87,9	„	„	116,2
III. Mellonblei	867	„	„	494

Diefs giebt bei	I.	auf 18	Vol. Kohlensäure	13,3	Vol. Stickgas
„ „ „	II.	„ 18	„ „	13,6	„ „
„ „ „	III.	„ 18	„ „	13,3	„ „

In Uebereinstimmung damit lieferte Mellonquecksilber (aus einer siedenden Mischung von Sublimat und Mellonkalium dargestellt) für sich erhitzt ein Gemenge von Cyangas und Stickgas.

		Cyangas und Stickgas	Nach der Absorption mit Kali Stickgas
und zwar	I.	263	86
	II.	282	108
	III.	250	68
	IV.	432	112
		1228	374

oder 4 Volum Stickgas auf 9 Volum Cyangas. Diefs ist genau das Verhältnifs, welches hätte erhalten werden müssen, wenn das Mellon in diesen Mellonmetallen auf 18 Aeq. Kohlenstoff 13 Aeq. Stickstoff, wie in der Kaliumverbindung enthält. Ich habe geglaubt, bei einem so ungewöhnlichen Verhältnifs die zur Festsetzung desselben erforderlichen Versuche nicht genug vervielfältigen zu können.

Kohlenstoffbestimmung :

2,191	Grm.	trockenes	Mellonsilber	lieferten	1,363	Kohlensäure
1,0892	„	„	„	„	0,7025	„
0,744	„	„	„	„	0,4675	„
0,941	„	„	„	„	0,618	

Silberbestimmung :

0,906	Mellonsilber gaben	0,4788	=	52,80	pC.	Silber
1,2992	„	0,6836		52,60	„	„
0,7582	„	0,3970		52,38	„	„
0,6708	„	0,3568		53,18	„	„
0,6554	„	0,3389		51,71	„	„
1,598	„	0,8200		51,94	„	„
1,7871	„	0,9447		52,86	„	„
0,8483	„	0,4436		52,30	„	„
0,3560	„	0,186		52,24	„	„
0,542	„	0,286		52,86	„	„
			Mittel	52,48.		

Es ergiebt sich hiernach für die Zusammensetzung des Mellonsilbers :

			Rechnung	im Mittel gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	17,59	17,48 *)
13 „	Stickstoff	182	29,64	29,54
3 „	Silber	324	52,77	52,48 †)
		614	100,00	99,30

*) Mittel von 4 Analysen. †) Mittel von 10 Analysen.

Wenn man die Zusammensetzung der Mellonwasserstoffsäure vergleicht mit den Körpern, aus welchen, durch ihr Zusammenschmelzen mit Schwefelcyankalium, Mellonkalium erhalten werden kann, so ergeben sich folgende Beziehungen:

	es enthält die Elemente von
das Melam $C_{12}N_{11}H_9$	$3\,NH_3 + C_{12}N_8$
das Melamin $C_{12}N_{12}H_{12}$	$4\,NH_3 + C_{12}N_8$
das Ammelid $C_{12}N_9H_9O_6$	$6\,HO + NH_3 + C_{12}N_8$
das Ammelin $C_6N_5H_5O_2$	$2\,HO + NH_3 + C_6N_4$
das Chlorcyanamid $C_6N_5H_4Cl$	$ClH + NH_3 + C_6N_4$
die Melanurensäure $C_6N_4H_4O_4$	$4\,HO + C_6N_4$
das Hydrothiomellon $C_6N_4H_4S_4$	$4\,SH + C_6N_4$

Mit der Mellonwasserstoffsäure verglichen $C_{18}N_{13}H_3$, welche die Elemente von Ammoniak und Tricyanamid $NH_3 + C_{18}N_{12}$ oder $NH_3 + 3\,Cy_3N$ enthält, erklärt sich die Bildung der Mellonverbindungen auf den beschriebenen Wegen in genügender Weise. Schwieriger erklärt sich die Entstehung des Mellonkaliums beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel. Als eine feststehende Thatsache mufs angenommen werden, dafs das Radical Mellon durch Zersetzung des Schwefelcyaneisens gebildet wird, ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema vielleicht versinnlichen läfst :

10 At. Schwefelcyaneisen	$C_{20}N_{10}S_{20}Fe_{10}$
3 At. Schwefelcyankalium	$C_6\,N_3\,S_6\quad K_3$
	$C_{26}N_{13}S_{26}Fe_{10}K_3$

geben

$C_{18}N_{13}\quad K_3$	Mellonkalium
$C_8\quad S_{16}$	Schwefelkohlenstoff
$S_{10}Fe_{10}$	Eisensulfür
$C_{26}N_{13}S_{26}Fe_{10}K_3$	

In Beziehung auf die Zersetzung des Mellonkaliums in cyamelursaures Kali besteht eine Unsicherheit. Henneberg hat die Frage, ob die Cyamelursäure in dem getrockneten Kalisalz Wasserstoff enthält oder nicht, unentschieden gelassen, und ich habe mich veranlafst gesehen, hierüber einige Versuche anzustellen. Wenn das cyamelursaure Kali auf 12 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Wasserstoff enthält, so mufsten 1000 Th. Salz bei der Verbrennung 25,2 Th. Wasser liefern.

Es wurde zu diesem Zweck cyamelursaures Kali nach Henneberg's Verfahren dargestellt und nach dem Trocknen der Verbrennung unterworfen.

1,1478 Grm. dieses Salzes lieferten 0,8576 Kohlensäure und 0,0124 Wasser.

1,1188 Grm. dieses Salzes lieferten 0,8886 Kohlensäure und 0,006 Wasser.

Hieraus berechnet sich für 100 Th. cyamelursaures Kali

	I.	II.
Kohlenstoff	20,38	21,65
Wasserstoff	0,12	0,06

und 1000 Th. Salz liefern hiernach im Mittel 8,1 Mgrm. Wasser, also noch nicht den dritten Theil derjenigen Menge, welche nach der Voraussetzung hätte erhalten werden müssen.

Die Cyamelursäure wasserfrei gedacht enthält hiernach keinen Wasserstoff. Die Formel des Säurehydrates ist $C_{12}N_7O_6H_3$, die des Kalisalzes $C_{12}N_7O_6K_3$. Das Mellonkalium zerfällt durch Kalilauge in :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{2 At. Mellonkalium} & C_{36}N_{26}K_6 \\ + \text{ 18 HO} & H_{18}O_{18} \\ \hline & C_{36}N_{26}K_6H_{18}O_{18} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{24}N_{14}O_{12}K_6 & \text{cyamelurs. Kali} \\ C_{12}N_9O_6H_9 & \text{Ammelid} \\ N_3H_9 & \text{Ammoniak} \\ \hline C_{36}N_{26}O_{18}H_{18}K_6 & \end{array}\right.$$

Durch Austreten von Ammoniak und Eintreten von Wasser wird das Ammelid übergeführt in Melanurensäure

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ammelid} & C_{12}N_9H_9O_6 \\ \text{Wasser} & H_2O_2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{12}N_8H_8O_8 & \text{Melanurensäure} \\ NH_3 & \text{Ammoniak} \end{array}\right.$$

Die Melanurensäure zerfällt zuletzt in Ammoniak und Cyanursäure.

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Melanurensäure} & C_{12}N_{8}H_{8}O_{8}\\ \text{Wasser} & H_{4}O_{4}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll}C_{12}N_{6}H_{6}O_{12} & \text{Cyanursäure}\\ N_{2}H_{6} & \text{Ammoniak}\end{array}\right.$$

Mein Assistent, Herr Dr. Mayer, hat mir in der Feststellung der analytischen Resultate die besten Dienste geleistet, was ich gern hiermit anerkennen will.

Ueber die Fulminursäure, eine neue Cyansäure;

von *Demselben.*

Bei Gelegenheit einiger Versuche über Knallquecksilber bemerkte ich, dafs diese Verbindung, längere Zeit mit Wasser gekocht, ihre Farbe ändert, und dafs mit diesem Wechsel die fulminirenden Eigenschaften derselben abnehmen; nach vier- bis fünfstündigem Sieden verlieren die gelblich-grauen Krystalle des Knallquecksilbers ihren krystallinischen Zustand völlig, und das grün-braune Pulver, welches bleibt, zersetzt sich, wenn man es trocken in einer Glasröhre erhitzt, mit einer rasch vorübergehenden Gasentwickelung, und hinterläfst stärker geglüht einen gelben quecksilberfreien Rückstand, welcher zuletzt in Cyangas und Stickgas aufgeht.

Die Untersuchung der Veränderung, welche die Knallsäure unter diesen Umständen erfährt, führte mich auf die Entdeckung einer neuen Säure, welche in ihrer Zusammensetzung identisch ist mit der getrockneten Cyanursäure; ihre Eigenschaften weichen aber gänzlich von einander ab.

Die Beziehungen der Knallsäure und der aus ihren Elementen hervorgehenden neuen Säure, welche ich Fulminursäure nennen will, sind sehr einfach und in ihrer Ent-

stehung ähnlich der Bildung der Cyanursäure aus Cyansäure. Aus 3 Aequivalenten oder Atomen Cyansäure entsteht, wie man weifs, 1 Atom Cyanursäure; in gleicher Weise entsteht aus 3 Aequivalenten Knallsäure 1 Atom Fulminursäure. Die Cyanursäure ist eine mehrbasische Säure, die Fulminursäure hingegen ist einbasisch, d. h. 1 Atom davon sättigt nur 1 Aeq. Metalloxyd.

Wenn man frisch bereitetes, gut ausgewaschenes und noch feuchtes Knallquecksilber in einem Glaskolben mit einer sehr verdünnten Lösung eines Chlormetalls mit alkalischer Basis zum Sieden erhitzt, so löst es sich nach viertelstündigem Kochen völlig auf; kurze Zeit darauf tritt aber eine Umsetzung ein, es scheidet sich Quecksilberoxyd mit hellgelber Farbe ab, und wenn die Flüssigkeit während dem Kochen ihre trübe Beschaffenheit verloren und klar geworden ist und man filtrirt sie dann ab, so enthält die Flüssigkeit ein Salz der Fulminursäure nebst einer gewissen Menge Quecksilberchlorid in Auflösung.

Versetzt man diese Flüssigkeit mit etwas Salmiaklösung, so wird das Quecksilber als weifser Präcipitat (Amid-Quecksilber-Quecksilberchlorid) gefällt und die Flüssigkeit giebt jetzt nach gehöriger Concentration und Abkühlung Krystalle des Salzes der Fulminursäure, dessen Chlormetall zur Darstellung verwendet worden ist.

Der Vorgang ist im Allgemeinen folgender : Drei Aequivalente knallsaures Quecksilberoxyd geben mit 3 Aeq. Chlormetall 3 Aeq. knallsaures Kali und 3 Aeq. Quecksilberchlorid. Von den 3 Aequivalenten knallsaurem Kali treten beim Sieden 2 Aeq. Kali aus, deren Stelle in dem Salz durch 2 Aeq. Wasser eingenommen wird; die beiden Aequivalente Alkali zersetzen 2 Aeq. Quecksilberchlorid in Chloralkalimetall und Quecksilberoxyd, 1 Aeq. Quecksilberchlorid bleibt in Lösung.

1) $3\ CyO,\ 3\ HgO + 3\ ClM = 3\ CyO,\ 3\ MO + 3\ ClHg.$

2) $3\ CyO,\ {2\ HO \atop MO}\Big\} + {ClHg \atop 2\ ClM}\Big\} + 2\ HgO.$

Die Formel der bei 100° getrockneten Säure ist :

$$\text{Säure} = C_6N_3H_3O_6.$$

Die Salze enthalten an der Stelle eines Aequivalents Wasserstoff 1 Aeq. Metall :

$$\text{Salze} = C_6N_3H_2MO_6.$$

Da zur Darstellung aller dieser Verbindungen Knallquecksilber verwendet wird, so ist es vielleicht nicht unwillkommen, wenn ich das von mir angewendete Verfahren zur Darstellung desselben genau beschreibe, da es unter allen mir bekannten Methoden die gröfste Ausbeute an Knallquecksilber und dieses ganz frei von metallischem Quecksilber liefert.

Drei Theile Quecksilber werden in 36 Theilen Salpetersäure von 1,34 bis 1,345 spec. Gewicht in einem weiten Glaskolben, welcher wenigstens 18 mal die Mischung fafst, in der Kälte gelöst. Der Kolben ist grofs genug, dafs der gröfste Theil der gebildeten gasförmigen salpetrigen Säure im Gefäfse bleibt. Nach vollständigem Verschwinden des Metalls giefst man die Lösung in ein zweites Gefäfs, worin sich 17 Theile Weingeist von 90 bis 92° Tralles befinden, und giefst sie sodann wieder in den Kolben zurück, worin die Auflösung des Metalls vorgenommen worden ist, und schwenkt stark um, um die Absorption der salpetrigen Säure durch die Flüssigkeit zu bewirken.

Nach 5 bis 10 Minuten steigen Bläschen auf und auf dem Boden des Gefäfses scheint sich eine stark lichtbrechende, specifisch schwerere Flüssigkeit abzusondern, die man durch gelindes Schütteln mit der übrigen mischt; es kommt jetzt ein Zeitpunkt, wo sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Metall schwärzt, und es beginnt eine äufserst stürmische Reaction, unter Ausstofsung eines dichten weifsen

Dampfes und Spuren von salpetriger Säure, die man durch allmäliges Zufliefsenlassen von weiteren 17 Theilen desselben Weingeists mäfsigt. Alsbald verschwindet die Schwärzung und es beginnt die Ausscheidung des krystallinischen Knallquecksilbers; gegen das Ende hin werden die kleinen Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit käseähnlich durch Gasblasen schwimmend erhalten, die beim Nachfliefsen des Weingeists entweichen, so dafs zuletzt nach dem Erkalten alles Knallquecksilber den Boden einnimmt.

Nach dieser Methode bleibt keine Spur Quecksilber in Lösung, und man erhält die ganze Menge Knallquecksilber, die sich aus der vorgeschriebenen Menge Metall bilden kann. Man erhält 4,6 Theile Knallquecksilber.

Ammoniaksalz. — Zur Darstellung des Ammoniaksalzes übergiefst man 60 bis 75 Gramm ausgewaschenes Knallquecksilber in einem Glaskolben mit 700 bis 800 Cubikcentimetern Wasser und setzt 60 Cubikcentimeter einer kalt gesättigten Salmiaklösung zu und erhitzt in einem Sandbade zum Sieden. Wenige Minuten darauf fängt die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Pulvers an, derselben Verbindung, welche aus weifsem Präcipität durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht. Wenn die Wände des Gefäfses sich mit diesem Absatz nicht weiter bedecken, nimmt man das Gefäfs aus dem Sandbade und fügt zu der Flüssigkeit so lange kaustisches Ammoniak hinzu, als noch ein weifser Niederschlag gebildet wird, filtrirt sodann und dampft zur Krystallisation ab. Die Krystalle, welche man erhält, sind gelb; sie werden mit Wasser, zuletzt mit Weingeist abgewaschen, in heifsem Wasser gelöst und durch Zusatz von etwas Blut- oder ausgewaschener Knochenkohle entfärbt. Nach dem Abkühlen des Filtrates erhält man blendendweifse Krystalle, von grofser Schönheit; sie besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung, und enthalten kein Krystall-

wasser; sie sind wenig löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, trocken erhitzt schmilzt das Salz, wird schwarz und entwickelt Blausäure, Ammoniak, später Cyansäurehydrat, das mit dem Ammoniak in dem oberen Theil der Röhre eine feste krystallinische Masse von Harnstoff bildet.

Analyse des Ammoniaksalzes. 0,8363 Grm. wurden mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt, sodann mit Platinchlorid abgedampft; sie lieferten schön krystallisirten Platinsalmiak, welcher nach dem Glühen 0,5790 Platin hinterliefs = 11,94 Ammoniak.

0,4235 Grm. Ammoniaksalz lieferten 0,3834 Kohlensäure und 0,1640 Grm. Wasser.

0,4458 Grm., mit Natronkalk geglüht, gaben 1,089 Platin = 37,58 pC. Stickstoff.

Hiernach besteht das Salz aus:

			in 100 Theilen	gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	72	24,66	24,69
4 „	Stickstoff	56	38,35	37,58
6 „	Wasserstoff	6	4,10	4,29
6 „	Sauerstoff	48	32,89	33,44
1 Atom Salz		182	100,00	100,00

oder

		Rechnung	gefunden
Säurehydrat	165	88,36	88,06
Ammoniak	17	11,64	11,94
	182	100,00	100,00

Kalisalz. Dieses Salz wird ganz auf dieselbe Weise wie das Ammoniaksalz dargestellt, nur wird anstatt Chlorammonium eine Auflösung von Chlorkalium genommen.

Die Krystalle, welche man erhält, sind gleich im Anfang weifs; das Salz krystallisirt in langen Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen; sie sind in kaltem Wasser

noch schwerlöslicher, wie das Ammoniaksalz, in heifsem Wasser eben so leicht löslich, wie dieses; sie enthalten kein Krystallwasser.

Beim Erhitzen für sich verglimmt es mit einer schwachen Feuererscheinung und Gasentwicklung, wie ein Gemenge etwa von einer organischen Substanz mit etwas Salpeter. Um über die Natur der sich hierbei entwickelnden Gase einigen Aufschlufs zu erhalten, habe ich eine Portion des Salzes mit Chlorkalium gemengt in einer Verbrennungsröhre geglüht; es entwickelte sich hierbei Blausäure, sodann kohlensaures Ammoniak und ein Gasgemenge, welches auf 2 Volum Kohlensäure 1 Volum Stickgas enthielt, ähnlich wie das Gas, welches sich bei der Zersetzung des mit schwefelsauren Kali gemengten trocknen Knallsilbers und des cyansauren Silberoxyds entwickelt. Im Rückstand bleibt Cyankalium gemengt mit Chlorkalium.

Kalibestimmung.

1,0544 Grm. Kalisalz lieferten 0,6282 Salpeter.

Hiernach besteht das Salz aus :

		in 100 Theilen	gefunden
1 Aeq. Säure wasserfrei	157	71,77	72,22
1 „ Kali	47,2	28,23	27,78
1 Atom Kalisalz	204,2	100,00	100,00

Barytsalz. Wenn man eine warm gesättigte Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit Chlorbaryumlösung mischt, so entsteht nach wenigen Minuten ein krystallinischer Brei des Barytsalzes in feinen kurzen weifsen Nadeln, welche in sehr vielem heifsem Wasser sich vollkommen lösen und beim Erkalten in einzelnen harten Krystallen auskrystallisiren; die Krystalle sind farblos, durchsichtig, sie erscheinen sehr häufig als rhombische Prismen mit makrodiagonalem Doma an den Enden, ob aber die Krystallisation rhombisch oder klinorhombisch ist, müssen genauere Messungen erweisen.

Die Krystalle verlieren bei 150 bis 180° Wasser, indem

sie undurchsichtig werden. In höherer Temperatur zersetzt es sich in derselben Weise, wie das Kalisalz.

Das Barytsalz liefert mit Kupferoxyd verbrannt ein Gasgemenge, worin sich Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältnifs wie 3 : 5 *) befinden; rechnet man die Kohlensäure hinzu, welche der Baryt zurück behält, so erhält man das Verhältnifs = 6 : 3, wie im Cyan.

0,9736 Grm. Barytsalz verloren bei 150 bis 180° 0,083 Grm. Wasser.

0,9736 Grm. Barytsalz lieferten 0,5306 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,3084 Grm. lieferten 0,7848 Grm. Kohlensäure und 0,2379 Wasser.

Hiernach besteht das Salz aus :

			in 100 Theilen	
			Rechnung	gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	72	16,79	16,36
3 „	Stickstoff	42	19,58	19,42
2 „	Wasserstoff	2	1,86	2,17
5 „	Sauerstoff	40	21,45	21,45
1 „	Baryt	76,6	31,93	32,08
2 „	Wasser	18	8,39	8,52
1 Atom	Barytsalz	250,6	100,00	100,00

*) Qualitative Stickstoffbestimmung des Barytsalzes

	$N + CO_2$	N
Röhre 1	26,6	10,0
„ 2	46,6	17,4
„ 3	44,7	16,6
„ 4	38,3	14,2
„ 5	28,2	10,6
„ 6	28,2	10,7
„ 7	36,7	13,7
„ 8	43,4	16,2
„ 9	57,3	22,0
	350,0 $CO_2 + N$;	131,4 N
	131,4	
	218,6 CO_2 auf	131,4 N.

Silbersalz. Eine heifse Lösung von fulminursaurem Kali oder Ammoniak mischt sich mit salpetersaurem Silberoxyd ohne Trübung; während des Erkaltens scheiden sich lange, sehr dünne, seidenglänzende Nadeln des Silbersalzes aus, welche bei 100° ihren Glanz behalten und an Gewicht nicht verlieren; es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich, und kann umkrystallisirt werden ohne Veränderung. Beim Erhitzen verhält es sich wie cyansaures Silberoxyd.

1,1596 Grm. Silbersalz lieferten 0,6954 Chlorsilber
0,8382 „ „ „ 0,5016 „
1,0027 „ „ „ 0,5588 Kohlensäure und
0,0814 Wasser.

In der qualitativen Analyse lieferte dieses Salz Stickstoff und Kohlensäure im Volumverhältnifs wie 1 : 2.

Hiernach besteht das Silbersalz aus

			in 100 Theilen	
			Rechnung	gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	72	15,25	15,17
3 „	Stickstoff	42	17,79	17,68
2 „	Wasserstoff	2	0,84	0,89
6 „	Sauerstoff	48	20,36	21,11
1 „	Silber	108	45,76	45,15
1 Atom	Silbersalz	272	100,00	100,00.

Der fulminursaure Kalk, Magnesia und Lithion sind in Wasser und Alkohol löslich; neutrale Bleisalze werden durch die fulminursauren Alkalien nicht gefällt; basisch essigsaures Bleioxyd giebt einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten gelbliche harte Krystalle absetzt. Bei einer Bestimmung des Bleioxyds gab dieses basische Bleisalz 64 pC. Bleioxyd, entsprechend der Formel $C_6N_3H_2O_6Pb + PbO$.

Ich habe dieses basische Bleisalz zur Darstellung der Fulminursäure benutzt, die man leicht durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas daraus erhält.

Die Lösung der Säure schmeckt sehr sauer, sie löst sich in sehr wenig Wasser zu einem Syrup auf und kann erhitzt und abgedampft werden ohne Zersetzung. An einem warmen Orte stehend wird die Säure zu einer festen, gelblichen, kaum krystallinischen Masse, welche sich in siedendem Alkohol löst ohne sich daraus wieder abzuscheiden. Beim Erhitzen für sich verpufft sie schwach; sie wird beim Sieden ihrer wässerigen Auflösung mit Mineralsäuren zersetzt, es entsteht ein Ammoniaksalz, unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung einer braunen Substanz, welche nicht näher untersucht ist.

0,711 Grm. der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,7254 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

Diefs giebt für die Zusammensetzung der getrockneten Fulminursäure:

			In 100 Theilen	
			Rechnung	Versuch
6 Aeq.	Kohlenstoff	72	27,90	27,82
3 „	Stickstoff	42		
3 „	Wasserstoff	3	2,32	2,68
6 „	Sauerstoff	48		
1 Atom Säure		165.		

Aus keinem der beschriebenen Salze, aufser dem Ammoniaksalz, erhält man durch Glühen mit Natronkalk eine ihrem Stickstoffgehalt entsprechende Menge Ammoniak, was die Analyse derselben auf diesem Wege nicht ausführbar macht; es rührt diefs von der Entwickelung von reinem Stickgas her, welche die Folge der Zersetzung aller dieser Salze (das Ammoniaksalz ausgenommen) durch die Hitze ist.

Einen Aether dieser Säure habe ich nach den gewöhnlichen Methoden bis jetzt nicht erhalten.

Optische Eigenschaften des fulminursauren Ammoniaks und Kalis;

von *Ogden R. Rood* aus New-Haven.

Die Krystalle des fulminursauren Ammoniaks besitzen ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen, nahe gleich dem Schwefelkohlenstoff; sie besitzen ferner doppelte Strahlenbrechung. Das Ammoniaksalz gehört dem klino-rhombischen System an.

Die mittlere Brechung einer der Strahlen ist so nahe als bestimmt werden konnte 1,755. Das Zerstreuungsvermögen nahe 0,1006. Bei senkrechtem Einfallen ist der Brechungswinkel des aufserordentlichen Strahles 4° 22′, der des Kalkspaths = 6° 12′. Bei dem Kalisalz ist der Winkel noch gröfser, indem er zwischen 5° und 6° liegt. Das Barytsalz unterscheidet sich von den beiden genannten sogleich durch seine viel geringere doppelte Brechung, indem diese höchstens 1° 9′ ist. Die prismatischen Farben der spitzen Winkel der Krystalle des Ammoniaksalzes verdanken ihren Glanz dem hohen Zerstreuungsvermögen. Aber das ungewöhnlich glänzende Scharlachroth, was sie zeigen, rührt daher, dafs die beiden Farbenbilder des gewöhnlichen und aufserordentlichen Strahls in einander übergreifen; das Violett des ersten fällt auf das Roth im zweiten, und indem das Gelb neutralisirt wird, wird die Schönheit des Roth erhöht. Da die beiden Strahlen im rechten Winkel zu einander polarisirt sind, so kann das Violett durch ein Nikol'sches Prisma abgeschnitten werden, wodurch die rothen Strahlen ihren Glanz verlieren und das Ansehen des gewöhnlichen Farbentons haben.

Analyse der Lüneburger Infusorienerde;

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Das Infusorienlager der Lüneburger Haide, am südlichen Rande derselben, unweit des Dorfes Ebsdorf gelegen, wurde im Jahre 1836 entdeckt. Aufgefunden wurde es durch den landwirthschaftlichen Provinzialverein, welcher in dortiger Gegend Bohrungen zur Erforschung des Untergrundes anstellen liefs. Der Geh. Hofr. Hausmann in Göttingen entdeckte darin zuerst die Reste mikroscopischer Organismen. Später hat Ehrenberg eine genaue Beschreibung des Lagers und der darin vorkommenden Thiere gegeben *).

Das Lager besteht aus zwei durch ihre Färbung deutlich von einander geschiedenen Schichten. Die obere ist die helle, die Erde hat in trockenem Zustande eine fast weifse Farbe. Die untere Schicht sieht bräunlich-grau aus und besitzt zwei Thierformen, welche in der oberen nicht gefunden werden. Im Ganzen hat Ehrenberg 14 Species unterschieden, die sämmtlich dem süfsen Wasser angehören und bei Berlin noch jetzt lebend vorkommen. Wie in andern Infusorienlagern, so fand Ehrenberg auch in der Lüneburger Erde eine so grofse Menge Blüthenstaub von Fichten, dafs derselbe $\frac{1}{10}$ des Voluniens der ganzen Masse ausmacht.

Die verticale Erstreckung der oberen Schicht beträgt 10 bis 18 Fufs, die der untern 10 Fufs und darüber. Wie weit das Lager in horizontaler Richtung sich ausdehnt, ist noch nicht mit Gewifsheit bekannt. Man darf aber annehmen, dafs es wenigstens 1000 Morgen Landes einnimmt; jedoch nicht in continuirlich sich erstreckender Ausdehnung. Die Ver-

*) Verhandl. d. Academie d. Wissenschaften zu Berlin 1836 bis 1839, 1842, 1843.

breitung ist ein nesterweises Vorkommen in einzelnen Bänken, welche vielleicht früheren Vertiefungen entsprechen. Noch jetzt hat der Boden eine ganz hügelige Beschaffenheit, so dafs runzlige Erhebungen mit Tümpeln, welche selbst in den heifsesten Sommern nie ganz austrocknen sollen, abwechseln. Ehrenberg meint, dafs dieser Theil der Lüneburger Haide in früheren Zeiten ein Haff gewesen sei, das durch die Mithülfe jener kleinen Baumeister, welche an der Entstehung des Festlandes einen so wesentlichen Antheil gehabt und noch haben, trocken gelegt wurde.

Das Lager liegt so nahe der Oberfläche, dafs die obere humose Decke nur 1 bis 2 Fufs hoch darüber liegt. Ist die Erde feucht, so nimmt sie eine braune Farbe von dem vorhandenen Eisenoxyd an. Nach Ehrenberg enthalten alle Kieselinfusorien so normal Eisenoxyd, wie in den Thierknochen ganz constant phosphorsaure Salze vorkommen.

Technische Anwendung hat man von dieser Erde bis jezt noch nicht gemacht; jedenfalls kann sie aber als Putz- und Polirmittel benutzt worden. Jedoch nicht anf Gold und Silber, wie Versuche gezeigt haben, wohl aber auf Messing und Kupfer, wo sie den sogenannten „Wiener Graustein" vollkommen ersetzen kann.

Die Erde hat, nach dem Mittel von zwei Analysen, welche von den Herren von Hanstein und Schultz ausgeführt worden, folgende Zusammensetzung:

Wasser	8,431	pC.
Organische Substanz	2,279	„
Kieselerde	87,859	„
Kohlensaurer Kalk	0,750	„
Eisenoxyd	0,731	„
Thonerde	0,132	„
	100,182	pC.

Zur Kenntnifs der Moleculareigenschaften des Zinks;

von *P. A. Bolley.*

Es stehen die Beobachtungen über das *specifische Gewicht* des Zinks sowohl als die über seine *Krystallgestalt* untereinander in Widerspruch; wir kennen ferner dasselbe sowohl in *sprödem*, als *dehnbarem Zustande*, und endlich ist seine *Auflöslichkeit in Säuren* nicht unter allen Umständen dieselbe. Man konnte darum die Frage aufwerfen : ob nicht, wenn die Richtigkeit der Beobachtungen vorausgesetzt wird, eine Abhängigkeit der Abweichungen in der einen dieser Eigenschaften von jenen in der andern stattfinde. Ich habe mich bemüht, diese Frage, wenigstens so weit es die leichter beobachtbaren Eigenschaften angeht, aufzuklären, und halte dafür, es sei nicht ganz werthlos, theils einige zerstreute und für den vorliegenden Zweck unbenutzt gebliebene Angaben Anderer, theils meine eigenen Erfahrungen hier zusammenzustellen. Gewifs ist, dafs mit dem Nachfolgenden vieles Zweifelhafte in unserer Bekanntschaft mit den Gestaltungszuständen des Zinks noch nicht beseitigt ist; immerhin aber möchte damit doch der Weg zu einer geordneteren Kenntnifs dieser Verhältnisse angedeutet sein.

Ich will bemerken, dafs zu allen nachfolgend beschriebenen Versuchen reines, durch Umdestilliren gewonnenes und auf etwa mit verflüchtigte Metalle geprüftes, oder käufliches Zink von Wiesloch diente, das nur geringe Spuren von Eisen enthielt.

Gefüge und Krystallform. — Ueber die *Structur* des metallischen Zinks findet sich überall angegeben, dasselbe sei krystallinisch blätterig, und doch zeigt auch die oberflächlichste Beobachtung des Bruchs käuflicher Gufszinksorten, dafs das Gefüge desselben keineswegs übereinstimmend be-

schaffen sei; nicht selten findet sich Metall, das einen ganz wirren, wenn blätterigen, doch sehr kleinblätterigen Bruch hat, und bekanntlich anderes, das in grofsen ebenen Flächen bricht. Sehr leicht aber läfst sich, wie ich fand, auch Zink erhalten, dessen Bruch wohl Niemand blätterig nennen wird, sondern welches völlig körnig ist. Wird reines Metall gerade nur bis zur *Schmelzhitze* erwärmt und dann ausgegossen, so zeigt es auch beim langsamen Erkalten nach dem Erstarren ein kleinkörniges Gefüge, während immer grofsblätterige Durchgänge bemerkt werden, wenn das Metall vor dem Ausgiefsen bis fast zur *Glühhitze* erwärmt worden war. Und es ist von geringem Einflufs, ob man es aus dieser höheren Temperatur langsam oder möglichst rasch erkalten und erstarren lasse (z. B. durch Eingiefsen eines dünnen Strahls in eiskaltes Wasser), immer wird das Gefüge blätterig erscheinen. Gemäfs diesem letzteren Verhalten werden Zweifel in die gewöhnliche Erklärungsweise gebracht, dafs das blätterige Gefüge etwa vollkommenerer, das körnige unvollkommenerer, — wegen zu rasch verlaufenden Erkaltens gestörter — Krystallbildung entspreche.

Ueber die *Krystallform* des Zinks liegen, jedenfalls noch unvollständige, Beobachtungen vor. Mit Uebergehung älterer Angaben soll hier nur daran erinnert werden, dafs Nicklès *) Pentagonalzwölfflächner als am Zink vorkommende Krystallform erkannt hat, dafs aber G. Rose **) die Beobachtung von Nicklès für eine Täuschung ansieht, indem er fand, Zinkkrystalle durch Sublimation entstanden gewöhnlich vieleckige Agglomerate und nicht Krystall-

*) ...que [3] XXII, 37; Lieb... 1848.

**) ...293; Liebig u. Kopp'...

individuen sind, und dafs daher die an solchen Anhäufungen zuweilen sichtbaren Pentagone keine Krystallflächen, sondern ein ganz zufälliges Vorkommen seien. Das Zink soll vielmehr, nach Nöggerath *), in sechsseitigen Prismen mit stark gestreifter Seiten- und matter Endfläche krystallisiren. Was man an geschmolzenem und wieder erkaltetem Zink am gewöhnlichsten beobachtet, sind Kämme, ähnlich dem schnell anschiefsenden Salmiak, häufig mit dem Umrifs einer rhombischen Fläche, schwerlich einem einzelnen Individuum angehörend und für die Frage keine Entscheidung gewährend. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs eine ältere Angabe von Laurent und Holms **) sich auf ähnliche Formen bezieht.

Specifisches Gewicht. — Die bekanntesten Angaben über das specifische Gewicht des Zinks sind : von Brisson für käufliches, nach dem Schmelzen erstarrt 6,861
von Karsten für reines, nach dem Schmelzen erstarrt 6,9154
von Brisson für käufliches, gewalzt 7,1908
von Delarive †) (bei 18° C.) für käufliches u. reines 7,2.

Wenn fast durchgehends sich Unterschiede in den spec. Gewichten der Metalle zeigen, je nachdem sie nach dem Giefsen nur erkaltet, oder gewalzt, geprefst oder geschmiedet worden, und wenn (mit der von Marchand und Scheerer festgestellten Ausnahme für das Wismuth) sich als Regel eine Erhöhung des spec. Gewichts durch Druck herausstellt, so sind doch die Grenzen zwischen den äufsersten Werthen für alle andern Metalle weit enger, als beim Zink [für Blei 11,358 bis 11,388; Kupfer 8,92 bis 8,952; Silber 10,428 bis 10,51; Gold 19,2 bis 19,4], so dafs man genöthigt ist, die Gegenwart

*) Pogg. Annalen XXXIX, 323.

**) Annales de chim. et phys. LX, 330.

†) Bibliotheque universelle, XLIII, 391.

gröfserer hohler Räume in einigen der untersuchten Gufszinkproben anzunehmen. Es ist kein Zweifel, dafs auch bei andern Metallen die gefundenen Abweichungen, wenn auch kleiner als beim Zink, sich meist auf den gleichen Grund, zufälliger, in der Constitution des Metalls nicht begründeter Hohlräume, zurückführen lassen, und es erscheint mir, bei dieser Gelegenheit bemerkt, als eine ganz falsche Auffassung, dafs man die durch Druck hervorgebrachten spec. Gewichte gleichsam als gewaltsame, künstliche ansieht, während man die, gewifs mehr Zufälligkeiten ausgesetzten, an gegossenen und erkalteten Metallen beobachteten Dichtigkeiten allenthalben zu wissenschaftlichen Folgerungen (z. B. bei Bestimmung der Atomvolume) gebraucht. Dafs die Annahme des Vorhandenseins hohler Räume beim gegossenen Zink richtig ist und die allzuniedrigen Angaben seines spec. Gewichts keinen Werth mehr haben können, kann ich aus meiner eigenen Erfahrung darthun.

Es ist mir fast bei jeder Gewichtsbestimmung vorgekommen, dafs sich eine höhere Dichtigkeit einer und derselben Zinkprobe ergab, sobald ich sie in kleinere Stückchen zerbrach; nicht selten waren beim Zerschneiden oder Zerbrechen der Gufszinkstücke kleine, bis nadelkopfgrofse Hohlräume zu entdecken. Diese Wahrnehmungen bestimmten mich, nach mehreren fehlgeschlagenen Bemühungen, um constantere Werthe zu erhalten, zu dem folgenden Verfahren der Herrichtung des Materials und der Ermittelung seiner Dichtigkeit.

Ich fertigte Messingblechhülsen von 0,5 bis 0,8 Centimeter Weite und 5 bis 6 Zoll Höhe und gofs in diese das Metall aus dem Schmelztiegel. Die Hülsen wurden beim Eingiefsen schräg gehalten und nach dem Gufs etwas erschüttert. Sie waren in warmen Sand gestellt, wenn ich langsam abkühlen wollte. Zum Zweck schnellen Erkaltens waren sie mit Zinnfolie umwickelt und mit Collodium bestrichen, so dafs sie,

wasserdicht, in Gemische von Wasser und Schnee gestellt werden konnten. Von den erhaltenen Gufsproben wurden nur die untersten Theile zu den Bestimmungen genommen. Die zu einer Gewichtsbestimmung dienende Menge betrug durchschnittlich 10 Gramm, und jede Bestimmung wurde so lange wiederholt, bis, nach jedesmaligem Kleinerbrechen der Stängelchen zwischen je zwei Abwägungen, zwei Bestimmungen gut übereinstimmten. So kamen Stängelchen von höchstens 2 Centimeter Länge zuerst, und Theile derselben von Erbsengröfse und kleinere zuletzt zu den Versuchen. Ich bin, nachdem ich die Nothwendigkeit einer weitergehenden Zerkleinerung der Proben kennen gelernt und mich überzeugt hatte, dafs das 1000 Granfläschchen mir nicht den gewünschten Grad von Genauigkeit gebe, zur Anwendung des polirten Silbereimers, wie ihn Marchand und Scheerer bei ihrer Untersuchung des spec. Gewichts der Schwefelmodificationen gebrauchten, geschritten und kann die Zweckmäfsigkeit des Apparats nur bestätigen. Vor jeder Abwägung des in Wasser hängenden Eimers wurde das Wassergefäfs, sammt dem mit Zink gefüllten Eimer darin, in ein Chlorcalciumbad gestellt und längere Zeit im Kochen erhalten, sodann das Ganze in kaltem Wasser bis auf möglichst genau 12° C. abgekühlt. Wenn die Temperatur des Wassers bei der Wägung nicht genau 12° betrug, wurde die nöthige Correction vorgenommen. Das Zerkleinern des Zinks bis zu Feilspähngröfse zeigte sich untauglich, da die Luft sehr hartnäckig adhärirte und beim Kochen kleine Zinksplitterchen leicht in die Höhe gerissen wurden. In der angegebenen Weise nahm ich eine grofse Zahl von Gewichtsbestimmungen mit gegossenem Zink vor, und wendete mein Augenmerk auf die Einflüsse, welche einerseits verschiedene hohe Erhitzung und anderseits verschiedene Erkaltungsdauer auf die Dichtigkeit des Metalls ausüben mochten. Die hier verzeichneten Resultate sind sämmt-

lich solche, wie sie nach mehrmaliger Verkleinerung des Metallstücks und wenigstens zweimaligem Gleichbleiben des Gewichts erhalten wurden. Dieselben sind geordnet nach Columnen

a für Zink nahe der Schmelzhitze ausgegossen, *α* rasch, *β* langsam erkaltet.

b für Zink nahe der Glühhitze ausgegossen, *α* rasch, *β* langsam erkaltet.

Innerhalb der Columnen sind, der Uebersicht wegen, die höheren Zahlen den niedrigeren vorangestellt.

a		b	
α 1 = 7,201	*β* 1 = 7,191	*α* 1 = 7,179	*β* 1 = 7,171
2 = 7,187	2 = 7,188	2 = 7,177	2 = 7,169
3 = 7,187	3 = 7,182	3 = 7,163	3 = 7,149
4 = 7,182	4 = 7,176	4 = 7,155	4 = 7,143
5 = 7,179	5 = 7,152	5 = 7,090	5 = 7,063
6 = 7,160	6 = 7,152	6 = 7,040	6 = 7,030
7 = 7,155	7 = 7,063	7 = 7,038	
	8 = 7,061	8 = 7,030	

Die Resultate jeder der Columnen sind unter sich verschieden genug, dafs der Einflufs zufälliger Hohlräume wahrscheinlich wird; ich glaube nicht, dafs es gelingen werde diese vollkommen auszuschliefsen, und begnügte mich mit den vielleicht zu wenig beweisenden Ergebnissen, die immerhin, auch bei wesentlicher Abkürzung des zu diesen Versuchen nöthigen Zeitaufwands (durch gute Taren für den Eimer, immer bereite Koch- und Abkühlvorrichtung etc.) noch Zeit genug kosteten. Will man aus obigen Zahlen Schlüsse ziehen, so wäre es: dafs die gröfsere Dichtigkeit auf die bei Schmelzhitze ausgegossenen Zinkproben fällt, denn das Mittel von a *α* ist = 7,178, von a *β* = 7,145, während das Mittel von b *α* = 7,109, von b *β* = 7,120 ist.

Wahrscheinlich auf das gleiche Resultat lassen sich Angaben ähnlicher Art zurückführen.

Berzelius sagt in seinem Handbuch : „Nach Miller hat das regelmäfsig krystallisirte Zinn ein geringeres spec. Gewicht, als das nach dem Schmelzen erstarrte. Dasselbe fand ich zwischen dem regelmäfsig krystallisirten und dem schnell erstarrten Wismuth, zwischen dem langsam erkalteten blättrig-krystallinischen Zink und dem schnell erstarrten dichten.“

Duvernoy *) in seiner Abhandlung, worin er die ausdehnende Wirkung der Krystallkraft auf die Erdoberflächengestaltung nachzuweisen sucht, berichtet : „Das Zink zeigt zwar nach langsamem Erkalten eine blättrig-krystallinische Structur; doch ist seine Neigung zu krystallisiren nicht so ausgesprochen, wie bei Wismuth und Zinn, und daher die Ausdehnung desselben beim Erstarren weniger auffallend, als bei jenen. Wenn kleinere Mengen Zink (1 bis einige Lothe) in einer Glasröhre geschmolzen und ohne besondere Vorsicht an freier Luft erkalten gelassen werden, so zeigt das Metall kein merklich krystallinisches Gefüge, und es findet auch keine Ausdehnung beim Erstarren statt. Beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Metalls (durch Einstellen von mit Zink gefüllten Reagenzcylindern in Sand, Erwärmern und Wiederabkühlenlassen) habe ich zu wiederholtenmalen eine deutliche Ausdehnung desselben während des Erstarrens wahrgenommen, indem sich die Gläschen zersprungen fanden und das Metall zugleich ein blättrig-krystallinisches Gefüge zeigte.“

Es wurde in beiden vorhergehenden Betrachtungen die Temperatur, bis zu welcher das schmelzende Metall erhitzt worden, aufser Acht gelassen, und nur die Unterschiede der

---

*) Jahrbuch d. Mineralogie etc. von Leonhard und Bronn 1852, S. 781 ff.

Erkaltungsdauer wurden hervorgehoben. Ich werde bei Besprechung einer anderen Eigenschaft der verschiedenen Zinkmodificationen zu zeigen suchen, dafs der Einflufs der Temperaturerhöhung vor dem Ausgiefsen viel entscheidender ist, als die Erkaltungsdauer.

Sprödigkeit und Dehnbarkeit. — Es ist sehr bekannt, dafs die Ductilität des Zinks je nach der Temperatur, in welcher die Verarbeitung desselben vorgenommen wird, verschieden ist. Die Fähigkeit, sich biegen und ausstrecken zu lassen, hat es nur zwischen 100 und 150° C.; unter und über dieser Temperatur ist es spröde. Das Zink steht jedoch hinsichtlich dieser Eigenschaftsänderung nicht so vereinzelt da, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist. Es ist z. B. sowohl beim Blei als beim Zinn, namentlich aber bei einigen Legirungen der Fall, dafs sie in Temperaturen nicht sehr weit unter ihrem Schmelzpunct spröde werden, und in diesem Zustand — namentlich das Blei — krystallinisches Gefüge zeigen. Dagegen findet sich meines Wissens keine Analogie für das Ductilwerden eines spröden Metalls in einer der Kochhitze des Wassers naheliegenden Temperatur. Man mufs indessen in Betreff der Dehnbarkeit des Zinks verschiedene Erscheinungen wohl auseinander halten, und die Temperatur, in der es verarbeitet wird, keineswegs als einzigen Grund des Ductilwerdens oder der Sprödigkeit ansehen. Die Beachtung einer anderen Ursache ist sowohl für die Kenntnifs der Moleculareigenschaften, als für die Praxis von Wichtigkeit. Menzel*), ein Zinkhüttenbeamteter, spricht sich über diesen Punkt wie folgt aus: „Hoch erhitztes Zink, das rasch abgekühlt wird, ist immer spröde. Darum hat sich das Verfahren, das Zink in möglichst grofsen Kesseln zum Schmelzen zu bringen und in die schmelzende Masse vor ihrem Ausgiefsen (in er-

*) Karsten's Archiv für Min., Geol. u. Hüttenkunde I.

wärmte Formen) einige Stücke starren Zinks zu werfen und damit gut umzurühren, ganz vortrefflich bewährt." Das auf diese Weise umgeschmolzene Zink ist weich und dehnbar, so dafs es sich zur Blechfabrikation vollkommen eignet, ohne nochmaliger Schmelzung unterworfen werden zu müssen.

Ich habe einen Tiegel mit Stücken von Wieslocher Zink gefüllt, ihn in Kohlenfeuer gebracht und sobald ein Theil des Metalls geschmolzen war umgerührt und die flüssige Masse auf eine Steinplatte ausgegossen, den Rest aber weiter erhitzt, bis der Tiegel rothglühend war, und dann ebenfalls ausgegossen. Die beiden Proben liefs ich durch ein Paar kleine Laminirwalzen hindurchgehen, und es zeigte sich die erstere zwar nicht ganz ohne Sprünge, immerhin aber bearbeitbar, die zweite zerrifs nach allen Richtungen.

Es ist kein Zweifel, dafs nicht nur verschiedene Temperatur bei der Verarbeitung, sondern wesentlich auch die Temperatur, die das Metall geschmolzen vor dem Ausgiefsen hatte, auf seine Dehnbarkeit Einflufs übe. Das Gold und das Zinn finden sich in allen Handbüchern der Chemie schlechtweg als dehnbare Metalle angegeben. Jeder Goldarbeiter kann aber darüber berichten, dafs umgeschmolzenes Arbeitsgold durch Umstände bei der Schmelzung, die nicht genug gekannt sind, oft so spröde wird, dafs es nicht geschmiedet werden kann. In einer der gröfsten Stanniolfabriken, die existiren mag, den Batavia Tin mills in London, vernahm ich, dafs man dort das ostindische Zinn (nach Mulder's Analysen als das reinste zu betrachten und wohlfeiler als das englische) nicht brauchen könne, weil es zu spröde sei. Mir scheint es gar nicht unwahrscheinlich, dafs solche Verschiedenheiten ebenfalls abgeleitet werden müssen aus den Verschiedenheiten der Temperaturen, bis zu welchen man beim Schmelzen oder Gewinnen der Metalle erhitzt hatte.

Das Verhalten des Zinks in verdünnten Säuren. — Es

wurde schon häufig die Erfahrung gemacht, dafs sich reines Zink schwieriger in verdünnter Schwefelsäure löst, als das käufliche, mit anderen Metallen verunreinigte. Entscheidende Versuche über diese Erscheinung hat Delarive*) angestellt. Er stellte fest, dafs Eisen, Blei, Kupfer oder Zinn, im Verhältnifs von $\frac{1}{16}$ des Gewichts des Zinks demselben beim Schmelzen zugesetzt, eine wesentlich leichter lösliche Legirung hervorbringen, dafs der Unterschied in der Löslichkeit des käuflichen und reinen Zinks nicht etwa auf Verschiedenheiten der Dichtigkeit zurückführbar sei, sondern dafs namentlich eine geringe Beimengung von Eisen die Ursache der stärkeren Angreifbarkeit des Zinks sei.

Aber auch bei ganz reinem Zink zeigen sich Verschiedenheiten.

„Barbot**) fand, dafs es wesentlich auch auf die Aggregation ankomme. Ein Zink, welches sich schwierig löst, liefert gar kein Gas mehr, wenn man es geschmolzen in Wasser granulirt, wird diefs aber wieder geschmolzen und in Tafeln gegossen, so giebt es viel Gas". Wir finden bei dieser Beobachtung, wie bei einigen oben angeführten, das wichtigste Moment unbeachtet gelassen, nämlich die von dem schmelzenden Metall erreichte Hitze. Die nachfolgenden Versuche geben über diese Verhältnisse den entscheidendsten Aufschlufs.

Es wurde reines Zink gerade bis zur Schmolzhitze gebracht und ein Theil davon (a) in dünnem Strahl in kaltes Wasser, ein anderer (b) auf eine erwärmte Platte gegossen. Von demselben Zink wurde eine andere Menge bis nahe der Rothglühhitze gebracht, und davon (c) ein Theil auch in kaltes Wasser, ein anderer (d) auf eine warme Platte gegos-

---

*) Biblioth. univers. XLIII, 391.

**) Journal de chim. médicale XVII, 655 und L. Gmelin, Handbuch.

sen. Von jeder der vier Proben wurde 1 Grm. abgewogen und in einem Glas reichlich mit etwa 15fach verdünnter Schwefelsäure übergossen. Der Augenschein hatte im Voraus schon bei vielfach wiederholten Versuchen hinreichend belehrt, daſs die Proben a und b weit weniger als c und d angegriffen wurden, und doch war a diejenige, die in den dünnsten Stückchen vorlag, also das günstigste Oberflächenverhältniſs der auflösenden Säure bot. Nach 2 Stunden wurde die Säure abgegossen; die gut abgewaschenen Zinkreste wogen

a = 0,870 Gr.
b = 0,575 „
c = 0,145 „

und von d waren nur kleine, kaum wägbare schwarze Flimmer übrig geblieben.

Ein Gramm der Probe a wurde unter einem graduirten Cylinder unter die Schwefelsäure von der erwähnten Stärke gebracht, und daneben unter ganz gleichen Verhältnissen eine Probe von c. Während die letztere in den ersten 30 Minuten etwa 200 CC. Wasserstoffgas geliefert und nach 2½ Stunden völlig gelöst war, hatte die Probe a nach zwei Stunden etwas über 50 CC. und nach etwa 3 Stunden ungefähr 200 CC. Gas geliefert, und die vollständige Lösung war erst in 7 Stunden erfolgt.

Diese Verhältnisse der Löslichkeit fallen so weit auseinander, daſs mit ihrer Ermittlung auch der gröſsere Einfluſs der Temperatur der geschmolzenen Zinkmasse als der der Erstarrungsdauer dargethan ist.

Man sieht aus dem Obigen, daſs das bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzene Zink dasjenige ist, welches 1) körnigen Bruch, 2) wahrscheinlich höheres spec. Gewicht, 3) die gröſsere Dehnbarkeit, 4) die geringere Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure hat, während das aus

höherer Erhitzung in den starren Zustand übergeführte 1) krystallinisch-blätterigen Bruch, 2) das wahrscheinlich geringere spec. Gewicht, 3) die gröfsere Sprödigkeit, 4) die viel gröfsere Löslichkeit in verdünnten Säuren zeigt.

Wenn das Zink von mehr körnigem Bruch nichts weiter ist, als ein Agglomerat kleiner unvollkommener Krystalle, die sich im Blätterigen mehr ausbilden konnten, warum erscheint das aus hoher Hitze schnell erkaltete Zink doch krystallinisch-blätterig? Warum ist eine Anhäufung regellos durcheinander liegender kleiner Krystalle specifisch schwerer, als die vollkommener krystallisirte Masse, warum lösen sich die kleinen Krystalle schwerer, als die mehr ausgebildeten?

Diefs sind Fragen, die sehr nahe liegen und einiges Recht zu der weiteren Frage geben : ist nicht vielleicht die Beobachtung regulärer Zinkkrystalle doch richtig, ist das Zink nicht vielleicht dimorph? N. Fuchs*), in seiner jedenfalls geistvollen Betrachtung der Gestaltungszustände des Eisens, legt nicht geringes Gewicht auf den Umstand, dafs die spröden Metalle (Bi, As, Sb, Te) dem rhomboëdrischen, die dehnbaren (Cu, Ag, Au etc.) dem regulären System angehören. Das Zink steht an Sprödigkeit den ersteren, an Ductilität den letzteren nach, oder vielmehr es nähert sich unter gewissen Umständen mehr den ersteren, unter anderen mehr den zweiten. Sollte die an anderen Metallen, dem Platin, Iridium, Palladium beobachtete Dimorphie**) nicht auch eine Eigenthümlichkeit des Zinks sein? Vielleicht erhält diese Ansicht, die möglicherweise bald durch erneuerte Beobachtung regulärer Zinkkrystalle befestigt wird, noch durch einen anderen Umstand eine Stütze. Das Atomvolum des Zinks (auch wenn

---

*) Dingler, polyt. Journ. CXXIV, 346.

**) Rammelsberg, krystallographische Chemie.

anstatt des von Kopp*) nach Karsten angenommenen spec. Gewichts 6,92 das höchste gefundene 7,2 gesetzt wird) fällt so nahe mit demjenigen des Platins, Iridiums und Palladiums, dreier dimorph vorkommenden Metalle, zusammen, dafs wenn auf die Atomvolumzahl eine Gruppirung der einfachen Stoffe gegründet wird, diese vier Metalle aufs Evidenteste der nämlichen Gruppe (Atomvol. 56 bis 58; Aeq. O = 100) zugetheilt werden müssen. Wenn für chemisch so sehr differirende und nur in dieser einen Eigenschaft zusammenfallende Grundstoffe ein weiteres Band gefunden würde, so wäre das gewifs sehr erwünscht, und diefs mag die eben gemachte Hinweisung entschuldigen.

Ueber Methyläther und Chlormethyl;

nach *M. Berthelot* **).

Methyläthergas verdichtet sich bei dem Einleiten in eine mittelst einer Kältemischung auf — 36° abgekühlte Röhre zu einer bei — 21° siedenden Flüssigkeit. — Chormethyl verdichtet sich beim Abkühlen in einer auf — 36° erkalteten Röhre zu einer bei — 22 bis — 20° siedenden Flüssigkeit. — Wird Chlormethyl durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre geleitet, so tritt bei dunkler Rothglühe kaum Zersetzung ein. Bei Hellrothglühe scheidet sich Kohle in reichlicher Menge auf dem Bimsstein ab, eine sich condensirende

---

*) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Supplement, Atomvolum.

**) Ann. chim. phys. [3] XLIV, 348.

Flüssigkeit geht über, und Gase, in verhältnifsmäfsig geringer Menge, entwickeln sich. Das Gasgemenge erleidet, nach dem Waschen mit Wasser, durch Berührung mit Brom keine erhebliche Volumverminderung; es bestand aus 55 pC. Sumpfgas, 18 Kohlenoxyd und 27 Wasserstoff.

Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten;

von *Hermann Kopp.*

(Fortsetzung zu der Abhandlung Bd. XCIV, S. 257 dieser Annalen.)

---

§ 29. Ich theile hier in weiterer Fortsetzung Resultate mit, welche ich bezüglich des specifischen Gewichts, der Ausdehnung durch die Wärme und des Siedepunkts von Flüssigkeiten erhalten habe. Die Untersuchungsmethoden waren dieselben, wie ich sie im XCIV. Bd., S. 257 ff. dieser Annalen erörtert habe, und ich beziehe mich auf das dort Angegebene. — Das specifische Gewicht habe ich in einzelnen Fällen in der Art bestimmt, dafs ich ermittelte, wie grofs das Gewicht Flüssigkeit war, welches ein (in Beziehung auf seine Räumlichkeit nach Cubikcentimetern genau bekanntes) Dilatometer bei einer bestimmten Temperatur bis zu einer gewissen Stelle der Scale füllte. Auf diese Art, die sehr genaue Resultate giebt, hat man nur Eine Füllung des Dilatometers nöthig, um dann sowohl das spec. Gewicht als die Ausdehnung ermitteln zu können, und bei Körpern, deren Manipulation so unangenehm ist, wie die mehrerer unter den im Folgenden zu besprechenden Substanzen, liegt

darin eine Erleichterung für die Untersuchung, ohne dafs die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt würde.

§ 30. **Propionsäure** $C_6H_6O_4$. — Von den Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ hatte ich schon früher (Pogg. Ann. LXXII, 243 ff.) die Untersuchung von $C_2H_2O_4$, $C_4H_4O_4$ und $C_8H_8O_4$ mitgetheilt; das Folgende enthält die Resultate, welche ich bei der Untersuchung von $C_6H_6O_4$ und $C_{10}H_{10}O_4$ erhielt.

Die Propionsäure war mir von Wöhler mitgetheilt worden; es war die von Limpricht und Uslar durch Kochen des Cyanäthyls mit weingeistigem Kali dargestellte Säure, welche diesen Chemikern zur Vergleichung der Propionsäure und der Butteressigsäure (vergl. diese Annalen Bd. XCIV, S. 322) diente.

Diese Säure kam bei 125° ins Sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch und das Thermometer zeigte alsbald (der Barometerstand war 754,6^{mm}; Platin war in der Flüssigkeit zugegen) :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit	138°,3	140°,8
langsam steigend bis . . .	139 ,4	141 ,9
Kugel dann im Dampf, constant .	139 ,1	141 ,6 *)

Bei der Untersuchung der Ausdehnung der über 141° überdestillirten Propionsäure beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	15,3	1125,5	5)	61,1	1182,7	9)	93,6	1226,8
2)	22,2	1134,1	6)	69,1	1193,0	10)	100,8	1237,3
3)	28,0	1140,9	7)	76,7	1203,3	11)	112,3	1254,4
4)	46,1	1163,2	8)	84,6	1214,0	12)	120,4	1266,9

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,2 höher.

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so erhält man für das scheinbare Volum bei t^0 den Ausdruck :

$$\mathfrak{B} = 1107{,}35 + 1{,}1887\, t + 0{,}0002096\, t^2 + 0{,}0000077232\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}0010734\, t + 0{,}00000018928\, t^2 + 0{,}0000000069745\, t^3.$$

Nach der letzteren Formel berechnen sich für die oben angegebenen Temperaturen folgende Volume, welche mit den beobachteten (letztere auf 1107,35 als Einheit bezogen) verglichen sind :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	15,3	1,01639	1,01648	7)	76,7	1,08665	1,08659
2)	22,2	1,02416	1,02400	8)	84,6	1,09631	1,09638
3)	28,0	1,03030	1,03036	9)	93,6	1,10787	1,10788
4)	46,1	1,05043	1,05057	10)	100,8	1,11735	1,11726
5)	61,1	1,06804	1,06789	11)	112,3	1,13279	1,13282
6)	69,1	1,07735	1,07737	12)	120,4	1,14408	1,14416

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum der Propionsäure bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0011003\, t + 0{,}00000021816\, t^2 + 0{,}0000000069796\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		50	1,0565		100	1,1192	
		110			118			137
10	1,0110		60	1,0683		110	1,1329	
		112			122			143
20	1,0222		70	1,0805		120	1,1472	
		112			125			148
30	1,0334		80	1,0930		130	1,1620	
		114			129			154
40	1,0448		90	1,1059		140	1,1774	
		117			133			161
50	1,0565		100	1,1192		150	1,1935	

Das spec. Gewicht der untersuchten Propionsäure fand ich = 0,9911 bei 25°,2, auf 0° reducirt 1,0161.

§ 31. **Valeriansäure** $C_{10}H_{10}O_4$. — Die untersuchte Säure war durch Oxydation von Amylalkohol mittelst sauren chrom-

sauren Kalis und Schwefelsäure, Binden der gebildeten Säure an Kali, Eindampfen der Lösung von valeriansaurem Kali, Zerlegen des Salzes mittelst Schwefelsäure, Rectification der abgeschiedenen öligen Säure und abgesondertes Aufsammeln des bei ungefähr 175° Uebergehenden dargestellt worden. Bei nochmaliger Rectification dieser Flüssigkeit (der Barometerstand war 746,5^{mm}; Platinblech war in der Flüssigkeit zugegen) stieg der Siedepunkt rasch auf 172° und nachher nur langsam noch etwas höher; es zeigte dann das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel im Dampf, constant . .	172°,2	175°,8 *).

Das über 172° Uebergegangene diente zu den folgenden Versuchen.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung der Valeriansäure beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	16,5	860,1	5)	88,8	925,5	9)	133,1	972,7
2)	22,3	864,9	6)	96,4	933,1	10)	145,1	987,4
3)	47,4	886,6	7)	118,8	956,9	11)	152,0	995,9
4)	72,4	909,5	8)	127,7	966,9	12)	161,1	1008,4

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so ergiebt sich für das scheinbare Volum der Valeriansäure bei t° der Ausdruck :

$$\mathfrak{B} = 845,7 + 0,86319\, t - 0,0002262\, t^2 + 0,0000069802\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,0010207\, t - 0,00000026747\, t^2 + 0,0000000082538\, t^3.$$

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,5 höher.

Die nach der letzteren Formel sich für die angegebenen Temperaturen berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 845,7 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	16,5	1,01703	1,01681	7)	118,8	1,13148	1,13132
2)	22,3	1,02270	1,02272	8)	127,7	1,14331	1,14317
3)	47,4	1,04836	1,04866	9)	133,1	1,15017	1,15057
4)	72,4	1,07544	1,07563	10)	145,1	1,16754	1,16768
5)	88,8	1,09436	1,09431	11)	152,0	1,17760	1,17794
6)	96,4	1,10335	1,10329	12)	161,1	1,19238	1,19200

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum der Valeriansäure bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0010476\, t - 0{,}00000024001\, t^2 + 0{,}0000000082466\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		60	1,0638		120	1,1365	
		105			111			137
10	1,0105		70	1,0749		130	1,1502	
		105			116			144
20	1,0210		80	1,0865		140	1,1646	
		104			119			149
30	1,0314		90	1,0984		150	1,1795	
		106			122			158
40	1,0420		100	1,1106		160	1,1953	
		108			127			164
50	1,0528		110	1,1233		170	1,2117	
		110			132			172
60	1,0638		120	1,1365		180	1,2289	

Das spec. Gewicht der Valeriansäure fand ich = 0,9378 bei 19°,6, auf 0° reducirt = 0,9555.

§ 32. **Phenol** $C_{12}H_6O_2$. — Von alkoholartigen Substanzen betrafen meine früher mitgetheilten Untersuchungen aus der Reihe der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ die Glieder $C_2H_4O_2$, $C_4H_6O_2$ und $C_{10}H_{12}O_2$, und dann noch den Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$. In seinem Verhalten den Alkoholen mindestens nahe stehend ist das Phenol, bei dessen Untersuchung ich folgende Resultate erhalten habe.

Das zu den Versuchen verwendete Phenol war mir von Will mitgetheilt; es war aus käuflichem Kreosot dargestellt

und krystallisirt gewesen, später aber (wohl durch Anziehen von etwas Wasser in dem mittelst eines Glasstöpsels verschlossenen Gefäfse) flüssig und geröthet geworden. Bei der Rectification begann die Destillation bei 133°; doch stieg der Siedepunkt fortwährend. Bei 183°,7 wurde derselbe nahezu constant, und es zeigte nun das Thermometer längere Zeit (der Barometerstand war 746,7^{mm}; Platin war in der Flüssigkeit zugegen):

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit	183°,7 bis 184°,2	187°,6 bis 188,1 *).

Das bei dieser Temperatur übergehende farblose Destillat erstarrte (die Lufttemperatur war 17°) alsbald vollständig nadelförmig-krystallinisch. Mit dieser Substanz wurden die folgenden Versuche angestellt; sie liefs sich in ein erwärmtes Dilatometer als Flüssigkeit einfüllen und auf die im § 9 angegebene Weise auf ihre Ausdehnung untersuchen.

Ich beobachtete folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen des Phenols in dem Dilatometer *N*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	32,9	864,4	5)	86,7	902,8	9)	134,1	943,0
2)	48,3	874,6	6)	103,6	916,6	10)	143,9	952,0
3)	64,8	886,4	7)	116,0	927,1	11)	153,7	961,2
4)	77,7	895,9	8)	127,3	936,9	12)	163,5	971,0

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so erhält man für das scheinbare Volum des Phenols bei t° den Ausdruck:

$$\mathfrak{V} = 844{,}9 + 0{,}54706\, t + 0{,}0014394\, t^2 - 0{,}00000046462\, t^3$$

---

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,5 höher.

oder, das Volum bei 0° (vorausgesetzt, das Phenol könne bis zu dieser niedrigen Temperatur flüssig bleiben) = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}00064747\, t + 0{,}0000017036\, t^2 - 0{,}0000000054991\, t^3.$$

Nach dieser Formel berechnen sich für die oben angegebenen Temperaturen folgende Volume, verglichen mit den beobachteten, welche auf 844,9 als Einheit bezogen sind :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	32,9	1,02308	1,02312	7)	116,0	1,09729	1,09717
2)	48,3	1,03515	1,03519	8)	127,3	1,10889	1,10890
3)	64,8	1,04912	1,04896	9)	134,1	1,11611	1,11614
4)	77,7	1,06036	1,06034	10)	143,9	1,12676	1,12681
5)	86,7	1,06853	1,06859	11)	153,7	1,13765	1,13775
6)	103,6	1,08486	1,08475	12)	163,5	1,14925	1,14900

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des flüssigen Phenols bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0006744\, t + 0{,}0000017210\, t^2 - 0{,}0000000050408\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		70	1,0554		140	1,1268	
		69			93			114
10	1,0069		80	1,0647		150	1,1382	
		73			95			117
20	1,0142		90	1,0742		160	1,1499	
		76			99			119
30	1,0218		100	1,0841		170	1,1618	
		80			102			123
40	1,0298		110	1,0943		180	1,1741	
		83			105			126
50	1,0381		120	1,1048		190	1,1867	
		85			109			129
60	1,0466		130	1,1157		200	1,1996	
		88			111			
70	1,0554		140	1,1268				

Das spec. Gewicht des flüssigen Phenols fand ich = 1,0597 bei 32°,9, auf 0° reducirt gedacht = 1,0808 *).

§ 33. **Buttersaures Methyl** $C_{10}H_{10}O_4$. — Unter den Resultaten, welche P i e r r e bei seinen Untersuchungen über das

*) Das Phenol zeigt bei dem Erstarren beträchtliche Contraction.

spec. Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt von Flüssigkeiten erhielt, sind einige, welche mit den von mir erhaltenen in grofsem Widerspruche stehen. Die Differenzen in den Ergebnissen unserer Untersuchungen bezüglich der Ausdehnung sind für die Bestimmung des spec. Volums einer Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt meistens nicht erheblich; aber hinsichtlich der Siedepunkte und namentlich hinsichtlich der spec. Gewichte weichen unsere Resultate manchmal sehr bedeutend von einander ab. So fand Pierre das spec. Gewicht des essigsauren Methyls bei 0° = 0,8668, während ich es zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Präparaten zu 0,933 bis 0,956 (nach meiner Bestimmung der Ausdehnung aus den Beobachtungen für höhere Temperaturen auf 0° reducirt) gefunden hatte; die Differenz beträgt hier 8 bis 10 pC. von dem ganzen zu bestimmenden Werth. Für das buttersaure Methyl giebt Pierre das spec. Gewicht bei 0° = 1,0293 an, während ich es für diese Temperatur = 0,921 gefunden hatte; die Differenz beträgt hier auch 10 pC. des ganzen zu bestimmenden Werthes.

Es giebt allerdings wenig Flüssigkeiten, für welche man bei wiederholter Darstellung, namentlich nach verschiedenen Methoden, das spec. Gewicht auf weniger als 1 pC. übereinstimmend findet; häufig beläuft sich die Differenz, und damit die Unsicherheit in der empirischen Kenntnifs des spec. Gewichts, auf etwa 2 pC. Aber wo Differenzen in den Angaben von 10 pC. vorkommen, ist eine der Angaben entschieden unrichtig. Man begreift, dafs wenn die Beobachtung einen solchen Spielraum der Unsicherheit darböte und die spec. Gewichte und damit die spec. Volume nur bis auf 10 pC. des ganzen Werths genau bekannt anzunehmen wären, eine Untersuchung der Regelmäfsigkeiten, die etwa diesen Zahlen zu Grunde liegen, ein vergebliches Bemühen sein würde.

Für das essigsaure Methyl wird Pierre's Beobachtung auch durch Dumas und Péligot's Angabe für das spec. Gewicht widerlegt, welche auf 0° reducirt 0,945 giebt. Für das spec. Gew. des buttersauren Methyls liegen aber aufser den widersprechenden Angaben von Pierre und mir keine anderen vor, und so wenig ich zweifelte, dafs Pierre's Beobachtung unrichtig sei (nach ihm wäre das buttersaure Methyl schwerer als Wasser, während ich 1846 ausdrücklich notirte, es schwimme auf Wasser), mufste es doch wünschenswerth erscheinen, das spec. Gewicht nochmals an abermals dargestelltem buttersaurem Methyl zu bestimmen.

Durch Destillation von Schwefelsäure, Holzgeist und buttersaurem Natron bereitetes, mit Wasser und wässerigem kohlensaurem Natron gewaschenes, mittelst Chlorcalciums getrocknetes buttersaures Methyl kam nach dem Abgiefsen von dem Chlorcalcium bei der Rectification bei 88° zum Sieden; der Siedepunkt stieg rasch bis 93°, dann langsam. Im Dampf stieg zuletzt, als nur noch sehr wenig Flüssigkeit in dem Destillationsgefäfse rückständig war, das Thermometer bis auf 100°, aber hier hatte augenscheinlich Einwirkung der untergesetzten Lampe statt. (Die Temperaturangaben sind uncorrigirte; Platin war in der Flüssigkeit zugegen; die Flüssigkeit kochte ohne Stofsen.)

Bei der Siedepunktsbestimmung des Destillats (der Barometerstand war 742,0^{mm}; Platin war in der Flüssigkeit zugegen) zeigte das Thermometer:

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel im Dampf, zuerst	91°,4	92°,0
rasch steigend bis	94 ,4	95 ,1 *)
wo es sich längere Zeit nahezu constant erhielt; als das Siedegefäfs fast leer wurde, steigend bis	97,1	97,9.

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt, läge der Siedepunkt um 0°,7 höher.

Das spec. Gewicht des Destillats fand ich = 0,8793 bei 30°,3, auf 0° reducirt (nach meiner früheren Bestimmung der Ausdehnung des buttersauren Methyls) = 0,9091. Dieses Resultat stimmt mit dem von mir 1847 für buttersaures Methyl angegebenen (0,921 für 0°) so nahe überein, dafs Pierre's Angabe wohl widerlegt ist, und eine Wiederholung meiner mit dem früher dargestellten Präparat ausgeführten Untersuchungen (namentlich der Ausdehnung) erschien nicht nöthig.

§ 34. **Propionsaures Aethyl** $C_{10}H_{10}O_4$. — Um indessen keinen Zweifel darüber zu lassen, welches spec. Volum für den Siedepunkt die Beobachtung für die Aether von der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ ergiebt, habe ich noch das mit dem buttersauren Methyl isomere propionsaure Aethyl untersucht. Das Präparat war mir von Wöhler mitgetheilt worden; es war von Limpricht und Uslar dargestellt (vgl. diese Annalen Bd. XCIV, S. 322). Ich erhielt die Flüssigkeit in Glas eingeschmolzen; sie reagirte neutral. Bei der Siedepunktsbestimmung (der Barometerstand war 753,1ᵐᵐ; Platin war in der Flüssigkeit zugegen) zeigte das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit; bei beginnendem Sieden	89°,8	90°,4
Rasch steigend bis	91 ,9	92 ,5
Dann langsam steigend bis . .	97 ,0	97 ,6
Kugel dann im Dampf, schwankend zwischen	97,1 u. 97,3	97,7 u. 97,9.

Auch als nur noch sehr wenig Flüssigkeit im Siedegefäfs rückständig war, stieg das Thermometer im Dampf nicht bis 100°. — In dem Destillat zeigte bei einer wiederholten Siedepunktsbestimmung (Platin war auch hier in der Flüssigkeit zugegen) das Thermometer

Kugel in der Flüssigkeit . .	93,2 bis 95,3	93,8 bis 95,9
Kugel dann im Dampf . . .	95,3 bis 97,5	95,9 bis 98,0.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des Destillats beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *K* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	21,3	2031,8	4)	50,9	2111,7	7)	64,1	2150,2
2)	23,3	2036,8	5)	55,1	2123,7	8)	74,3	2182,0
3)	32,7	2061,2	6)	60,4	2139,3	9)	81,3	2205,2

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 3), 4) u. 5), aus 5), 6) u. 7), aus 7), 8) u. 9), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des propionsauren Aethyls bei t^0 der Ausdruck:

$$\mathfrak{V} = 1977{,}8 + 2{,}4908\ t + 0{,}0009500\ t^2 + 0{,}000034199\ t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0012594\ t + 0{,}00000048032\ t^2 + 0{,}000000017292\ t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1977,8 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	21,3	1,02730	1,02721	6)	60,4	1,08165	1,08163
2)	23,3	1,02983	1,02982	7)	64,1	1,08717	1,08725
3)	32,7	1,04217	1,04229	8)	74,3	1,10324	1,10331
4)	50,9	1,06770	1,06762	9)	81,3	1,11497	1,11485
5)	55,1	1,07377	1,07374				

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des propionsauren Aethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0012860\ t + 0{,}00000051386\ t^2 + 0{,}000000017305\ t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000	130	40	1,0533	145	80	1,1151	174
10	1,0130	131	50	1,0678	150	90	1,1325	185
20	1,0261	135	60	1,0828	156	100	1,1510	
30	1,0396	137	70	1,0984	167			
40	1,0533		80	1,1151				

Das spec. Gewicht des rectificirten propionsauren Aethyls fand ich = 0,8949 bei 26°,3, auf 0° reducirt = 0,9231.

§ 35. **Zimmtsaures Aethyl** $C_{22}H_{12}O_4$. — Meine früheren Mittheilungen enthalten die Resultate, welche ich bei der Untersuchung einer ziemlich grofsen Anzahl Aetherarten von der Formel $C_nH_nO_4$, und zwar zwischen den Grenzen $C_4H_4O_4$ und $C_{20}H_{20}O_4$, erhielt, und ferner die Resultate, die sich mir bei der Untersuchung mehrerer Aetherarten von der Formel $C_nH_{n-8}O_4$ (Aetherarten der Benzoësäure) ergaben. Ich hätte sehr gewünscht, noch für eine gröfsere Anzahl anders constituirter Aetherarten Beobachtungen über den Siedepunkt und die zur Feststellung des spec. Volums bei demselben als bekannt vorauszusetzenden Eigenschaften anstellen zu können, aber die eben angeführten allgemeinen Formeln umfassen bereits die Mehrzahl der bekannten Aether einbasischer stickstofffreier organischer Säuren, und die nicht zu ihnen gehörigen Aetherarten sind im Allgemeinen weniger leicht zugänglich, schwieriger rein darzustellen, und erst bei sehr hohen Temperaturen siedend. Aus diesen Gründen habe ich von anderen Aetherarten nur noch mit dem zimmtsauren Aethyl Versuche angestellt.

Das untersuchte zimmtsaure Aethyl war in der bekannten Weise durch Einwirkung von salzsaurem Gas auf eine alkoholische Lösung von Zimmtsäure, Waschen des Aethers mit wässerigem kohlensaurem Natron und Zusammenstellen desselben mit Chlorcalcium dargestellt. Bei der Destillation

der vom Chlorcalcium abgegossenen Flüssigkeit zeigte das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel im Dampf, sehr constant .	261°,6	266°,6.

Die Menge des kaum gelblich gefärbten, neutralen Destillats war zu geringe, als dafs ich mit ihm eine nochmalige Siedepunktsbestimmung hätte wagen dürfen, wenn ich für die folgenden Versuche hinreichendes Material behalten wollte. Der von mir beobachtete Siedepunkt stimmt übrigens mit dem von Anderen angegebenen*) sehr nahe überein.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des zimmtsauren Aethyls beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	12,4	856,2	5)	120,3	937,3
2)	26,9	866,2	6)	142,7	957,2
3)	68,0	895,9	7)	174,6	986,2
4)	94,6	916,5	8)	196,7	1008,3

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 3) u. 4), aus 5) u. 6), aus 7) u. 8), so erhält man für das scheinbare Volum des zimmtsauren Aethyls bei t° den Ausdruck

$$\mathfrak{B} = 847,9 + 0,66475\, t + 0,0005249\, t^2 + 0,0000012047\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,00078400\, t + 0,00000061907\, t^2 + 0,0000000014209\, t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit

*) 260° nach R. F. Marchand, 262° nach E. Kopp, 260° nach Hofmann u. Blyth (die Beobachtung der letzteren wurde mir von ihnen 1845 mitgetheilt). Alle diese Angaben sind uncorrigirte.

den beobachteten, wenn diese auf 847,9 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	12,4	1,00979	1,00982	5)	120,3	1,10544	1,10575
2)	26,9	1,02158	1,02157	6)	142,7	1,12891	1,12862
3)	68,0	1,05661	1,05662	7)	174,6	1,16311	1,16332
4)	94,6	1,08091	1,08091	8)	196,7	1,18917	1,18897

Die letzte Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des zimmtsauren Aethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0008109\, t + 0{,}00000064016\, t^2 + 0{,}0000000014376\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000	82	90	1,0792	97	180	1,1751	120
10	1,0082	83	100	1,0889	99	190	1,1871	122
20	1,0165	84	110	1,0988	102	200	1,1993	125
30	1,0249	86	120	1,1090	104	210	1,2118	128
40	1,0335	88	130	1,1194	106	220	1,2246	133
50	1,0423	90	140	1,1300	109	230	1,2379	135
60	1,0513	91	150	1,1409	111	240	1,2514	138
70	1,0604	93	160	1,1520	115	250	1,2652	142
80	1,0697	95	170	1,1635	116	260	1,2794	147
90	1,0792		180	1,1751		270	1,2941	

Das specifische Gewicht des zimmtsauren Aethyls fand ich = 1,0498 bei 20°,2, reducirt auf 0° = 1,0656.

§ 36. **Oxalsaures Methyl** $C_8H_6O_8$. — Hinsichtlich der Verbindungen mehrbasischer Säuren enthalten meine früheren Mittheilungen nur Angaben über das oxalsaure Aethyl und das s. g. (saure) salicylsaure Methyl (die Methyläthersalicylsäure), wenn man mit Piria die Salicylsäure als zweibasische Säure betrachtet. Das leichte Zerfallen der s. g. Hydrate zweibasischer Säuren beim Erhitzen in Anhydride und Wasser — wofür Gerhardt's Betrachtungsweise der Constitution dieser Verbindungen ein so anschauliches Bild liefert, und

welche Zersetzung Marignac auch für die Schwefelsäure nachgewiesen — läfst die Angaben zweifelhaft erscheinen, welche über die Siedepunkte der Hydrate zweibasischer Säuren vorliegen. Ich mufste mich, um weitere Beobachtungsresultate für die Theorie der spec. Volume der Flüssigkeiten zu erhalten, wiederum auf ätherartige Verbindungen zweibasischer Säuren beschränken, und theile hier mit, was ich bezüglich des oxalsauren Methyls, des kohlensauren Aethyls und des bernsteinsauren Aethyls gefunden habe.

Das untersuchte oxalsaure Methyl war einige Zeit vorher durch Destillation von Holzgeist mit Schwefelsäure und saurem oxalsaurem Kali dargestellt. Ich rectificirte es nochmals; das bei langsam geleiteter Destillation zuerst Uebergehende wurde beseitigt, das später Uebergehende für die folgenden Versuche verwendet und die Destillation unterbrochen, als noch ziemlich viel rückständig war.

Die Untersuchung des oxalsauren Methyls bietet an sich schon alle Schwierigkeiten, welche mit der Bestimmung des spec. Gewichts im flüssigen Zustand und der Ausdehnung eines Körpers verbunden sind, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Bei dem von mir untersuchten oxalsaurem Methyl kam noch der Nachtheil hinzu, dafs es schon bei 110 bis 120° kleine Dampfbläschen, wenn auch nur in äufserst geringer Menge, zu entwickeln begann, ungeachtet ich es vor der Anstellung der Versuche (um etwaigen Gehalt an freiem Holzgeist zu beseitigen) einige Zeit bis etwas über 100° erhitzt gehalten hatte. Dieses nöthigte mich, bei der Anstellung der Ausdehnungsversuche mich auf ein verhältnifsmäfsig kleines Temperaturintervall zu beschränken, und die Folgerungen über die Ausdehnung dieses Körpers bei höheren Temperaturen sind defshalb nur als approximative Bestimmungen zu betrachten. Dafür, dafs diese Folgerungen wenigstens nicht weit von der Wahrheit entfernt sind, spricht der

Umstand, dafs verschiedene Versuchsreihen zu sehr nahe übereinstimmenden Resultaten führen.

Ich füllte ein kleines Dilatometer, für welches ich die Räumlichkeit der Kugel und der Röhre bis zum Nullpunkt der Scale im Verhältnifs zu der Eines Scalentheils bestimmt hatte, und welches fast ganz in ein Oelbad eingetaucht werden konnte, in dem letzteren mit geschmolzenem oxalsaurem Methyl. In den folgenden Angaben über die Ausdehnung beziehen sich die Zahlen auf die Räumlichkeit Eines Scalentheils als Volumeinheit.

Erste Versuchsreihe. — Ich beobachtete für die angegebenen Temperaturen folgende Raumerfüllungen des flüssigen oxalsauren Methyls :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	62,6	438,4	3)	95,1	454,7
2)	81,1	447,5	4)	106,4	460,6

Für δ^0 über 50° *) findet man, wenn man sich in der Interpolationsformel mit der zweiten Potenz von δ begnügt und die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 2) u. 3) und aus 3) u. 4) als definitive Bedingungsgleichungen nimmt, für das scheinbare Volum des flüssigen oxalsauren Methyls den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 432,4 + 0,47008\,\delta + 0,00054524\,\delta^2$$

oder, das Volum bei 50° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0010871\,\delta + 0,0000012609\,\delta^2 \qquad (1).$$

*) 50° ist wenigstens sehr nahe der Schmelzpunkt des oxalsauren Methyls. In dünnen Glasröhren eingeschmolzenes oxalsaures Methyl zeigte bei 49 bis 50° Schmelzen; in langsam erstarrendem oxalsaurem Methyl zeigte ein Thermometer einige Zeit 48° constant. Dumas und Péligot fanden den Schmelzpunkt des oxalsauren Methyls bei 51°.

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 432,4 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	62,6	1,0139	1,0139	3)	95,1	1,0516	1,0516
2)	81,1	1,0349	1,0350	4)	106,4	1,0652	1,0653

Das bei diesen Versuchen in dem Dilatometer enthaltene oxalsaure Methyl wog 2,6524 Grm.; das Gewicht des bei 50° Einen Scalentheil des Dilatometers füllenden bestimmt sich hiernach zu $\frac{2,6524}{432,4} = 0,006134$ Grm.

Zweite Versuchsreihe. — Es wurde beobachtet :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	57,4	450,0	5)	93,2	468,0
2)	61,2	451,6	6)	100,7	471,8
3)	75,5	458,6	7)	103,5	473,0
4)	85,7	463,8	8)	105,5	473,9

Nimmt man die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 3) u. 4), aus 5), 6), 7) u. 8) als definitive Bedingungsgleichungen, so findet man für das scheinbare Volum des flüssigen oxalsauren Methyls bei δ^0 über 50° den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 446,5 + 0,4554\ \delta + 0,0008025\ \delta^2$$

oder, das Volum bei 50° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0010199\ \delta + 0,0000017973\ \delta^2 \qquad (2).$$

Nach dem letzteren Ausdruck berechnen sich für die angegebenen Temperaturen folgende Volume, verglichen mit den beobachteten, welche auf 446,5 als Einheit bezogen sind :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	57,4	1,0078	1,0077	5)	93,2	1,0482	1,0475
2)	61,2	1,0114	1,0116	6)	100,7	1,0567	1,0563
3)	75,5	1,0271	1,0272	7)	103,5	1,0594	1,0597
4)	85,7	1,0387	1,0387	8)	105,5	1,0614	1,0621

Das bei diesen Versuchen in dem Dilatometer enthaltene oxalsaure Methyl wog 2,7334 Grm.; das Gewicht des bei 50° Einen Scalentheil des Dilatometers füllenden bestimmt sich hiernach zu $\frac{2,7334}{446,5} = 0,006122$ Grm.

Das scheinbare Volum des oxalsauren Methyls (das bei 50° = 1 gesetzt) berechnet sich für 162° (den Siedepunkt dieser Substanz, nach den nahe übereinstimmenden Angaben von Dumas u. Péligot und von Delffs):

nach Formel 1 = 1,1376
nach Formel 2 = 1,1368.

Diese Uebereinstimmung in den Folgerungen aus den Formeln, die aus verschiedenen Versuchsreihen abgeleitet wurden, für das Volum bei der Siedepunktstemperatur läſst mich die Formeln selbst als annähernd brauchbar erscheinen, die Ausdehnung des flüssigen oxalsauren Methyls bis zu dieser Temperatur (weit über die Temperaturen hinaus, bis zu welchen Versuche angestellt wurden) zu berechnen. Im Mittel aus den Formeln 1 und 2 ist das scheinbare Volum bei δ° über 50° (das bei 50° = 1 gesetzt) ausgedrückt durch:

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0010535\ \delta + 0,0000015291\ \delta^2.$$

Diese Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers (welche hier = 0,000025 für 1° angenommen ist), für das wahre Volum des flüssigen oxalsauren Methyls bei δ° über 50° den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,001079\ \delta + 0,0000015554\ \delta^2,$$

wonach die folgende Tabelle berechnet ist:

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
50	1,0000	110	90	1,0457	121	130	1,0963	134
60	1,0110	112	100	1,0578	125	140	1,1097	138
70	1,0222	116	110	1,0703	128	150	1,1235	141
80	1,0338	119	120	1,0831	132	160	1,1376	146
90	1,0457		130	1,0963		170	1,1522	

Das Gewicht des Einen Scalentheil des Dilatometers bei 50° füllenden flüssigen oxalsauren Methyls bestimmte sich in der ersten Versuchsreihe = 0,006134, in der zweiten = 0,006122, im Mittel = 0,006128 Grm. Durch besondere Versuche hatte ich das Gewicht des Einen Scalentheil bei 50° füllenden luftfreien Wassers = 0,0052365 Grm. gefunden. Das Gewicht des flüssigen oxalsauren Methyls bei 50° ergiebt sich somit gegen das des Wassers bei 50° als Einheit $= \frac{0,006128}{0,0052365} = 1,1702$, gegen das des Wassers bei 0° als Einheit = 1,1566.

§ 37. **Kohlensaures Aethyl** $C_{10}H_{10}O_6$. — Das untersuchte kohlensaure Aethyl war von Hrn. Wendling in dem hiesigen Laboratorium nach dem Verfahren von Wurtz, durch längeres Erhitzen äquivalenter Mengen von Jodäthyl und kohlensaurem Silber in fest verschlossenem Glasgefäfs und nachheriges Destilliren der Masse im Oelbad, wobei das über 126° Uebergehende besonders aufgesammelt wurde, dargestellt worden.

Der letztere Theil des Destillats ergab bei nochmaliger, langsam geleiteter Rectification (Platin war in der Flüssigkeit zugegen; der Barometerstand war 749,8^{mm}) folgende Resultate hinsichtlich des Siedepunkts. Das Thermometer zeigte :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
bei Beginn des Siedens	78°	—
rasches Steigen bis	122,0	123°,5
langsames Steigen bis	124,3	125,8

wo sich der Siedepunkt nahezu constant erhielt.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des über 123°,5 (corrigirte Angabe) Uebergegangenen beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	10,8	872,5	5)	58,0	922,1	9)	91,2	961,4
2)	17,1	878,7	6)	69,6	935,4	10)	99,6	972,1
3)	27,2	888,9	7)	78,9	946,5	11)	103,3	977,5
4)	34,9	896,7	8)	81,1	949,0	12)	106,1	981,6

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so findet man für das scheinbare Volum des kohlensauren Aethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 861{,}7 + 0{,}9860\, t + 0{,}0004267\, t^2 + 0{,}0000084781\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0011442\, t + 0{,}00000049518\, t^2 + 0{,}0000000098388\, t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 861,7 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	10,8	1,01253	1,01243	7)	78,9	1,09841	1,09819
2)	17,1	1,01973	1,01976	8)	81,1	1,10131	1,10131
3)	27,2	1,03157	1,03169	9)	91,2	1,11570	1,11593
4)	34,9	1,04062	1,04095	10)	99,6	1,12812	1,12860
5)	58,0	1,07009	1,06996	11)	103,3	1,13439	1,13433
6)	69,6	1,08553	1,08536	12)	106,1	1,13914	1,13873

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des kohlensauren Aethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0011711\, t + 0{,}00000052596\, t^2 + 0{,}0000000098521\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000	118	50	1,0611	132	100	1,1322	161
10	1,0118	119	60	1,0743	137	110	1,1483	168
20	1,0237	122	70	1,0880	141	120	1,1651	176
30	1,0359	123	80	1,1021	148	130	1,1827	
40	1,0482	129	90	1,1169	153			
50	1,0611		100	1,1322				

Das spec. Gewicht des zu diesen Versuchen verwendeten kohlensauren Aethyls war 1,008 bei 17°, um 3 pC. gröfser als es Ettling gefunden hatte (0,975 bei 19°). Es war zu vermuthen, dafs das wie oben angegeben dargestellte kohlensaure Aethyl noch etwas Jodäthyl enthalte, dessen spec. Gewicht noch einmal so grofs als das des kohlensauren Aethyls ist und von welchem defshalb eine nur äufserst geringe Beimischung (eine so geringe, dafs die Genauigkeit der Bestimmung der Ausdehnung mir dadurch nicht beeinträchtigt erscheint) nöthig ist, um das spec. Gewicht um 3 pC. zu erhöhen. Ich destillirte von dem untersuchten kohlensauren Aethyl langsam die gröfsere Menge ab; der zu einer Bestimmung des spec. Gewichts gerade noch hinreichende Rückstand, welcher das flüchtigere Jodäthyl mindestens jetzt in viel geringerer Menge enthalten mufste, ergab das spec. Gewicht = 0,9780 bei 20° (mit Ettling's Angabe fast genau übereinstimmend), auf 0° reducirt 0,9998.

§ 38. **Bernsteinsaures Aethyl** $C_{16}H_{14}O_8$. — Das untersuchte Präparat war mir von Will mitgetheilt worden; es reagirte neutral. Bei der Bestimmung des Siedepunkts (der Barometerstand war 748,2^mm^; Platin war in der Flüssigkeit zugegen) zeigte das Thermometer:

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit; Beginn des Siedens bei	186°	190°,5
rasches Steigen bis etwa . .	208 ,5	214 ,2
langsames Steigen bis . . .	211 ,6	217 ,4
wo sich das Thermometer constant erhielt.		
Kugel im Dampf, constant . . .	211 ,5	217 ,3 *).

*) Auf 760^mm^ Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,4 höher.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des bei 217°,3 (corrigirte Angabe) Uebergegangenen beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	17,4	852,5	5)	61,4	890,5	9)	127,6	956,4
2)	20,6	855,3	6)	77,7	905,9	10)	142,9	973,8
3)	30,7	863,7	7)	97,0	924,2	11)	159,2	993,3
4)	46,7	877,4	8)	118,0	945,9	12)	174,2	1011,7

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des bernsteinsauren Aethyls bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 838,1 + 0,82293\, t + 0,0002568\, t^2 + 0,0000043262\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,00098188\, t + 0,00000030641\, t^2 + 0,0000000051619\, t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 838,1 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	17,4	1,01718	1,01720	7)	97,0	1,10273	1,10283
2)	20,6	1,02052	1,02041	8)	118,0	1,12862	1,12861
3)	30,7	1,03054	1,03058	9)	127,6	1,14115	1,14100
4)	46,7	1,04689	1,04705	10)	142,9	1,16191	1,16163
5)	61,4	1,06252	1,06265	11)	159,2	1,18518	1,18492
6)	77,7	1,08090	1,08056	12)	174,2	1,20713	1,20763

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des bernsteinsauren Aethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010088\, t + 0,00000033282\, t^2 + 0,0000000051701\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000	101	80	1,0855	118	160	1,1911	154
10	1,0101	102	90	1,0973	121	170	1,2065	161
20	1,0203	104	100	1,1094	125	180	1,2226	166
30	1,0307	105	110	1,1219	129	190	1,2392	173
40	1,0412	106	120	1,1348	133	200	1,2565	179
50	1,0518	110	130	1,1481	138	210	1,2744	187
60	1,0628	112	140	1,1619	143	220	1,2931	
70	1,0740	115	150	1,1762	149			
80	1,0855		160	1,1911				

Das spec. Gewicht des bernsteinsauren Aethyls fand ich = 1,0475 bei 25°,5, auf 0° reducirt = 1,0718.

§ 39. **Naphtalin** $C_{20}H_8$. — Den früher von mir untersuchten Kohlenwasserstoffen füge ich hier noch zwei hinzu, für welche ich die für die Feststellung des specifischen Volums bei dem Siedepunkt in Betracht kommenden Eigenschaften möglichst genau zu ermitteln suchte : das Naphtalin $C_{20}H_8$ und das Butyl $C_{16}H_{18}$. Der erstere dieser Körper ist ausgezeichnet durch die überwiegende Menge von Kohlenstoffäquivalenten, welche er enthält; der zweite im Gegentheil enthält mehr Wasserstoffäquivalente.

Die Untersuchung des spec. Gewichts und der Ausdehnung des Naphtalins im flüssigen Zustande wird sehr erschwert dadurch, dafs es erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt und bei nur wenig noch weiter erhöhter Temperatur schon zu sublimiren beginnt. Ich habe defshalb die Versuche mit diesem Körper mehrfach angestellt, und alle Fehlerquellen möglichst zu eliminiren gesucht.

Das untersuchte Naphtalin war durch vorsichtige Sublimation gereinigt, und schneeweifs. In geschmolzenem und langsam abkühlendem Naphtalin zeigte ein eingetauchtes Thermometer bei Beginn der Krystallisation 79°,2, und erhielt sich während des (ziemlich langsam vorschreitenden) Erstar-

rens*) vollkommen constant bei dieser Temperatur. Diese Bestimmung kommt mit Dumas' Angabe sehr nahe überein, wonach das Naphtalin bei 79° schmilzt.

In einer hohen Röhre, in die ein Thermometer mittelst eines Korks eingesetzt war, durch welche aufserdem noch ein an beiden Enden offenes Glasrohr hindurchging, zeigte (Platinblech war zugegen; der Barometerstand war 747,6^{mm}) in siedendem Naphtalin das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, schwankend	214°,1 - 214,5	216°,4 - 216°,8.

Der Siedepunkt war offenbar ganz constant (er mufste es auch sein, da alles Verdampfende in dem oberen Theil der Sioderöhre condensirt wurde und gröfstentheils zurückflofs); das Thermometer zeigte nur etwas höheren Stand, wenn das Sieden lebhafter war und die Dämpfe die Thermometerröhre auf eine gröfsere Strecke erhitzten. Die Correction für den kälteren Theil des Quecksilberfadens in der Thermometerröhre konnte nur für den aufserhalb der Sioderöhre befindlichen Theil angebracht werden; aber da innerhalb der Sioderöhre der Quecksilberfaden in der Thermometerröhre bestimmt nicht seiner ganzen Länge nach die Temperatur des siedenden Naphtalins hatte, mufs das oben erhaltene Endresultat etwas zu niedrig sein.

Ein kleines Dilatometer mit so weiter Röhre, dafs ein (aus einer fein ausgezogenen Glasröhre bestehender) Trichter bis in die Kugel gesteckt werden konnte, erwärmte ich sammt dem Trichter und füllte es dann durch letzteren mit geschmolzenem Naphtalin; es wurde alsdann, nach dem

*) Während des Krystallisirens von Naphtalin, welches durch längeres Erwärmen über seinen Schmelzpunkt von allen etwa vorhandenen flüchtigeren Substanzen vollständig befreit sein mufste, bemerkte ich wiederholt die Entwicklung reichlicher Gas- oder Dampfbläschen.

Herausziehen des Trichters, der leere Theil der Röhre des (stets über 80° erhaltenen) Dilatometers mit Streifen Fliefspapier von anhängendem Naphtalin vollkommen befreit, und nun das Dilatometer fast ganz in das über 80° erwärmte Oelbad eingesenkt.

Für das Dilatometer war durch Auswägen mit Quecksilber die Räumlichkeit der Kugel und der Röhre bis zum Nullpunkt der Scala im Verhältnifs zu der Eines Scalentheils, und aufserdem das Gewicht des bei Temperaturen zwischen 70 und 80° Einen Scalentheil erfüllenden Wassers durch eine besondere Versuchsreihe ermittelt. — Bis gegen 130° zeigte sich noch keine erhebliche Sublimation von Naphtalin, aber gegen 150° hin wurde diese sehr bemerklich; alles sublimirende Naphtalin condensirte sich indefs in dem aus dem Oelbad herausragenden kälteren Theil der Dilatometerröhre (das Dilatometer sammt seinem Inhalt wog nach Beendigung jeder Versuchsreihe genau so viel, wie vor derselben). Bei den etwas über 150° gemachten Ablesungen des Volums des flüssigen Naphtalins mufsten diese zu kleine Zahlen ergeben, da ein Theil des Naphtalins sublimirt war; nach dem Erkalten des dann aus dem Oelbad genommenen Apparats wurde durch Einschieben eines Streifens Fliefspapier in den obersten Theil der Dilatometerröhre und Erwärmen desselben das sublimirte Naphtalin entfernt; der dadurch bewirkte Gewichtsverlust ergab die Menge des bei der letzten Ablesung sublimirt gewesenen Naphtalins, und nun liefs sich dafür eine sehr genaue Correction der unmittelbaren Ablesung ausführen.

Erste Versuchsreihe. Ich beobachtete für die angegebenen Temperaturen folgende Raumerfüllungen des flüssigen Naphtalins:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	85,1	444,0	3)	124,0	457,9
2)	104,9	450,9	4)	151,3	469,3 *)

*) Die Volumangaben in 1), 2) u. 3) sind die unmittelbar aus den Ablesungen folgenden; erst über 130° war die Sublimation von Naphtalin in den kälteren Theil der Dilatometerröhre bemerkbar, und nur bei der letzten Beobachtung war die Menge des Sublimirten erheblich. Bei Beginn der Versuchsreihe waren 2,2947 Grm. Naphtalin in dem Dilatometer gewesen, nach Beendigung derselben und nach Beseitigung des Sublimirten waren darin nur noch 2,2907 Grm; die unmittelbare Ablesung bei der Beobachtung 4) ergab das scheinbare Volum 468,5. Hiernach, da bei 151°,3 2,2907 Grm. Naphtalin 468,5 Scalentheile erfüllten, hätten die sublimirten 0,0040 Grm. bei dieser Temperatur 0,8 Scalentheile erfüllt, die der unmittelbaren Ablesung des Volums als Correction zuzufügen waren.

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 2) u. 3), aus 3) u. 4), so findet man für das scheinbare Volum des flüssigen Naphtalins bei δ^0 über seinem Schmelzpunkt (79°,2), wenn man sich in der Interpolationsformel mit der zweiten Potenz von δ begnügt, den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 442,18 + 0,31509\ \delta + 0,0008329\ \delta^2$$

oder, das Volum bei 79°,2 = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0007126\ \delta + 0,0000018836\ \delta^2\ (1).$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn letztere auf 442,18 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	85,1	1,00412	1,00427	3)	124,0	1,03555	1,03570
2)	104,9	1,01972	1,01955	4)	151,3	1,06133	1,06117

Bei dem Schmelzpunkt 79°,2 erfüllten somit die im Dilatometer enthaltenen 2,2947 Grm. Naphtalin im flüssigen Zustand 442,18 Scalentheile, und das Gewicht von 1 Scalentheil flüssigen Naphtalins bei dieser Temperatur berechnet sich dann = 0,0051895 Grm. Ich hatte ermittelt, dafs das Gewicht von 1 Scalentheil Wasser bei 79°,2 = 0,0051656 ist.

Das spec. Gewicht des flüssigen Naphtalins bei 79°,2 ist also, bezogen auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit, = 1,0046, und bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit = 0,9772.

Zweite Versuchsreihe. Ich beobachtete für die angegebenen Temperaturen folgende Raumerfüllungen des flüssigen Naphtalins :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	85,8	443,6	3)	127,3	458,7
2)	105,3	450,3	4)	152,6	469,1 *)

*) Bei Beginn der Versuchsreihe waren 2,2902 Grm. Naphtalin im Dilatometer enthalten; die Beobachtung 4) ergab unmittelbar das Volum 468,7, und es waren bei ihr, wie oben angegeben bestimmt, 0,0018 Grm. Naphtalin sublimirt. Für diese berechnet sich die, der unmittelbaren Volumbestimmung zuzufügende, Correction zu 0,4 Scalentheilen.

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 2) u. 3) und aus 3) u. 4), so findet man für das scheinbare Volum des flüssigen Naphtalins bei δ^0 über seinem Schmelzpunkt (79°,2) den Ausdruck :

$$\mathfrak{B} = 441,4 + 0,32284\ \delta + 0,00074998\ \delta^2$$

oder, das Volum bei 79°,2 = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,0007314\ \delta + 0,0000016991\ \delta^2\ (2).$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 441,4 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	85,8	1,00498	1,00490	3)	127,3	1,03919	1,03911
2)	105,3	1,02016	1,02025	4)	152,6	1,06276	1,06284

Die bei dieser Versuchsreihe im Dilatometer enthaltenen 2,2902 Grm. Naphtalin erfüllten im flüssigen Zustande bei 79°,2 also 441,4 Scalentheile; das Gewicht von 1 Scalentheil

saurem Kali dargestellt worden. Ich rectificirte es nochmals; es kam (Platin war in der Flüssigkeit) bei 108° ins Sieden, der Siedepunkt hielt sich dann zwischen 108°,5 und 109°,5; im Dampf zeigte das Thermometer ziemlich constant 109° (diese Temperaturangaben sind uncorrigirte). Das bei der letzten Temperatur Uebergegangene wurde nochmals auf seinen Siedepunkt untersucht; das Thermometer zeigte (der Barometerstand war 747,5mm; Platin war in der Flüssigkeit zugegen):

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, schwankend zwischen	107°,3 u. 108°,2	108°,0 u. 108°,9
Kugel im Dampf, constant . . .	107,8	108,5 *).

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des Butyls beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	10,8	1115,7	6)	56,9	1179,7
2)	16,5	1123,1	7)	67,5	1196,3
3)	22,9	1131,5	8)	73,9	1206,8
4)	31,1	1142,6	9)	80,4	1217,4
5)	44,3	1161,7	10)	87,7	1230,0

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 3), 4) u. 5), aus 6), 7) u. 8), aus 8), 9) u. 10), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Butyls bei t^0 der Ausdruck:

$$\mathfrak{B} = 1101{,}4 + 1{,}3058\, t + 0{,}0002725\, t^2 + 0{,}000017942\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}0011856\, t + 0{,}00000024741\, t^2 + 0{,}000000016290\, t^3.$$

---

*) Auf 760mm Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,5 höher.

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1101,4 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	10,8	1,01298	1,01285	6)	56,9	1,07109	1,07126
2)	16,5	1,01970	1,01970	7)	67,5	1,08616	1,08617
3)	22,9	1,02733	1,02748	8)	73,9	1,09570	1,09553
4)	31,1	1,03741	1,03760	9)	80,4	1,10532	1,10539
5)	44,3	1,05475	1,05443	10)	87,7	1,11676	1,11686

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Butyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0012125\, t + 0{,}00000027930\, t^2 + 0{,}000000016297\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		40	1,0499		80	1,1071	
		121			134			162
10	1,0121		50	1,0633		90	1,1233	
		123			140			171
20	1,0244		60	1,0773		100	1,1404	
		126			146			181
30	1,0370		70	1,0919		110	1,1585	
		129			152			
40	1,0499		80	1,1071				

Das spec. Gewicht des Butyls fand ich = 0,7001 bei 16°,4, auf 0° reducirt = 0,7135.

§ 41. **Chloramyl** $C_{10}H_{11}Cl$. — Pierre hat die Ausdehnung einer grofsen Anzahl organischer Chlorverbindungen, jedoch nur sauerstofffreier, untersucht, unter ihnen auch die des Chloramyls. Ich habe für diese Verbindung, welche Hr. Suter in dem hiesigen Laboratorium durch Destillation von Amylalkohol in einem Strom von Chlorwasserstoffgas, Waschen des Destillats mit Wasser und wässerigem kohlensaurem Natron und fractionirte Rectification darstellte, nur den Siedepunkt und das spec. Gewicht bestimmt. Die Flüssigkeit

kam bei 87° in schwaches Sieden, aber der Siedepunkt stieg, unter stofsweisem Kochen, rasch. Als er constant wurde, zeigte das Thermometer (Platin war in der Flüssigkeit zugegen; der Barometerstand war 745,6^{mm}) :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit	100°,1 bis 100°,5	100°,6 bis 101°,0
Kugel im Dampf, constant	100°,4	100°,9 *).

Das spec. Gewicht des bei constanter Siedetemperatur übergegangenen Chloramyls fand ich = 0,8625 bei 25°,1, nach Pierre's Resultaten für die Ausdehnung dieser Substanz auf 0° reducirt = 0,8859.

§ 42. **Chlorbutylen** $C_8H_8Cl_2$. — Diese Verbindung wurde mir von Kolbe mitgetheilt, welcher über ihre Darstellung und Eigenschaften früher (diese Annalen LXIX, 274) Mittheilung gemacht hat. Bei der Siedepunktsbestimmung (der Barometerstand war 745,9^{mm}; Platin war in der Flüssigkeit zugegen) zeigte das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, bei Beginn des Siedens	116°,0	117°,2
steigend bis	120 ,0	121 ,2
dann sehr langsam steigend bis .	121 ,2	122 ,4
Kugel dann im Dampf, ziemlich constant	121 ,1	122 ,3 *).

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des über 121° (corrigirte Angabe) übergegangenen Chlorbutylens beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	13,2	866,4	6)	74,8	926,8
2)	22,4	874,5	7)	82,9	935,8
3)	31,0	882,2	8)	90,0	943,7
4)	51,3	901,6	9)	98,8	954,0
5)	61,2	912,4	10)	106,4	963,2 :

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,5 höher.

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 3), 4) u. 5), aus 6), 7) u. 8), aus 8), 9) u. 10), so erhält man für das scheinbare Volum des Chlorbutylens bei t^0 den Ausdruck :

$$\mathfrak{B} = 855{,}8 + 0{,}7724\, t + 0{,}0026667\, t^2 - 0{,}000004283\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}0009025\, t + 0{,}0000031160\, t^2 - 0{,}0000000050048\, t^3.$$

Nach der letzteren Formel berechnen sich für die oben angegebenen Temperaturen folgende Volume, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 855,8 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	13,2	1,01239	1,01244	6)	74,8	1,08296	1,08285
2)	22,4	1,02185	1,02172	7)	82,9	1,09348	1,09338
3)	31,0	1,03085	1,03082	8)	90,0	1,10271	1,10282
4)	51,3	1,05352	1,05383	9)	98,8	1,11475	1,11476
5)	61,2	1,06614	1,06576	10)	106,4	1,12550	1,12527

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Chlorbutylens bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0009294\, t + 0{,}0000031403\, t^2 - 0{,}0000000049210\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		50	1,0538		100	1,1194	
		96			122			142
10	1,0096		60	1,0660		110	1,1336	
		103			128			146
20	1,0199		70	1,0788		120	1,1482	
		107			132			149
30	1,0306		80	1,0920		130	1,1631	
		113			134			
40	1,0419		90	1,1054				
		119			140			
50	1,0538		100	1,1194				

Das specifische Gewicht des über 121° übergegangenen Chlorbutylens fand ich = 1,0751 bei 20°,7, reducirt auf 0° = 1,0953.

§ 43. **Chloracetyl** $C_4H_3O_2Cl$. — Wichtiger, als die Untersuchung einer noch gröfseren Zahl sauerstofffreier organischer Chlorverbindungen, erschien mir die Untersuchung einiger sauerstoffhaltiger. Ich habe von solchen das Chloracetyl, das Chlorbenzoyl und das Chloral untersucht.

Das untersuchte Chloracetyl war in dem hiesigen Laboratorium nach Gerhardt's Verfahren aus Phosphoroxychlorid und essigsaurem Natron dargestellt worden; zu den folgenden Versuchen wurde das bei nochmaliger Rectification bei 55 bis 56° Uebergehende (die Kugel des Thermometers befand sich im Dampf der siedenden Flüssigkeit) verwendet.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des Chloracetyls beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *K* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	16,0	2030,8	4)	33,1	2080,2
2)	18,7	2038,3	5)	38,8	2097,3
3)	29,7	2070,0	6)	46,7	2122,4

Begnügt man sich, bei dem durch den niedrigen Siedepunkt des Chloracetyls bedingten geringen Umfang der Beobachtungstemperaturen, in der Interpolationsformel mit der zweiten Potenz von t, und nimmt als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 3) u. 4) und aus 5) u. 6), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Chloracetyls bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{B} = 1988{,}1 + 2{,}5623\ t + 0{,}006633\ t^2$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}0012888\ t + 0{,}0000033363\ t^2.$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1988,1 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	16,0	1,02148	1,02147	4)	33,1	1,04633	1,04632
2)	18,7	1,02525	1,02527	5)	38,8	1,05493	1,05503
3)	29,7	1,04119	1,04122	6)	46,7	1,06755	1,06747

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Chloracetyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0013154\ t + 0,0000033706\ t^2,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		20	1,0276		40	1,0580	
		135			149			162
10	1,0135		30	1,0425		50	1,0742	
		141			155			168
20	1,0276		40	1,0580		60	1,0910	

Das spec. Gewicht des Chloracetyls fand ich = 1,1072 bei 16°,0, auf 0° reducirt = 1,1305.

§ 44. **Chlorbenzoyl** $C_{14}H_5O_2Cl$. — Auch diese Verbindung wurde in dem hiesigen Laboratorium aus Phosphoroxychlorid und benzoësaurem Natron dargestellt. Bei der Rectification dieses Präparats zeigte das Thermometer, als der Siedepunkt constant wurde (der Barometerstand war 749,4^{mm}) :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel im Dampf, längere Zeit schwankend zwischen . .	193°,0 u. 193°,3	198°,0 u. 198°,3 *).

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des bei dem constanten Siedepunkt überdestillirten Chlorbenzoyls beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	11,8	869,1	5)	57,3	903,0	9)	120,8	956,2
2)	19,3	874,2	6)	75,8	917,9	10)	135,2	969,6
3)	29,2	881,6	7)	94,3	933,1	11)	146,0	979,8
4)	43,8	892,5	8)	104,4	941,7			

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,4 höher.

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 9), 10) u. 11), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Chlorbenzoyls bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 860,4 + 0,71588\,t + 0,0003612\,t^2 + 0,0000023253\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,00083203\,t + 0,00000041981\,t^2 + 0,0000000027026\,t^3.$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 860,4 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	11,8	1,01011	1,00988	7)	94,3	1,08449	1,08446
2)	19,3	1,01604	1,01624	8)	104,4	1,09449	1,09452
3)	29,2	1,02464	1,02473	9)	120,8	1,11134	1,11141
4)	43,8	1,03731	1,03749	10)	135,2	1,12692	1,12685
5)	57,3	1,04951	1,04957	11)	146,0	1,13877	1,13884
6)	75,8	1,06683	1,06666				

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Chlorbenzoyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,00085893\,t + 0,00000044219\,t^2 + 0,0000000027139\,t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		70	1,0632		140	1,1364	
		86			97			115
10	1,0086		80	1,0729		150	1,1479	
		88			100			119
20	1,0174		90	1,0829		160	1,1598	
		88			101			123
30	1,0262		100	1,0930		170	1,1721	
		91			105			126
40	1,0353		110	1,1035		180	1,1847	
		91			107			131
50	1,0444		120	1,1142		190	1,1978	
		93			110			134
60	1,0537		130	1,1252		200	1,2112	
		95			112			
70	1,0632		140	1,1364				

Das spec. Gewicht des Chlorbenzoyls fand ich = 1,2142 bei 19°,0, auf 0° reducirt = 1,2324.

§ 45. **Chloral** $C_4HCl_3O_2$. — Das zu den Untersuchungen verwendete Chloral war mir von Will mitgetheilt worden. Bei der Siedepunktsbestimmung zeigte das Thermometer (der Barometerstand war 745,9mm; Platin war in der Flüssigkeit zugegen):

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit; bei Beginn des Siedens	97°,5	98°,1
dann steigend bis	98 ,5	99 ,1 *)
wo es sich längere Zeit constant erhielt.		

Das bei constantem Siedepunkt übergegangene Chloral diente zu den folgenden Versuchen. Bei der Untersuchung der Ausdehnung beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	13,2	1110,2	5)	61,2	1164,5
2)	22,4	1118,5	6)	74,8	1184,7
3)	31,0	1127,4	7)	82,9	1199,7
4)	51,3	1151,1	8)	90,0	1213,9

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 3) u. 4), aus 5) u. 6), aus 7) u. 8), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Chlorals bei t^0 der Ausdruck:

$$\mathfrak{V} = 1096,65 + 1,0173\, t - 0,0024553\, t^2 + 0,000062503\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{V}' = 1 + 0,0009276\, t - 0,0000022389\, t^2 + 0,000000056994\, t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1096,65 als Einheit bezogen werden:

*) Auf 760mm Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,5 höher.

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	13,2	1,01236	1,01198	5)	61,2	1,06187	1,06144
2)	22,4	1,01992	1,02020	6)	74,8	1,08029	1,08071
3)	31,0	1,02804	1,02831	7)	82,9	1,09397	1,09398
4)	51,3	1,04965	1,04939	8)	90,0	1,10692	1,10691

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Chlorals bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0009545\, t - 0{,}0000022139\, t^2 + 0{,}000000056392\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		40	1,0385		80	1,0911	
		94			107			180
10	1,0094		50	1,0492		90	1,1091	
		93			123			207
20	1,0187		60	1,0615		100	1,1298	
		94			138			
30	1,0281		70	1,0753				
		104			158			
40	1,0385		80	1,0911				

Das spec. Gewicht des Chlorals fand ich = 1,4903 bei 22°,2, auf 0° reducirt = 1,5183.

§ 46. **Jodamyl** $C_{10}H_{11}J$. — Nur für wenige Jodverbindungen liegen Bestimmungen über die Ausdehnung derselben durch die Wärme vor. Ich füge den von Pierre bezüglich des Jodmethyls und Jodäthyls erhaltenen Resultaten die Untersuchung des Jodamyls hinzu. — Das untersuchte Jodamyl war von Hrn. Büttgenbach nach Frankland's Verfahren (vgl. diese Annalen Bd. LXXIV, S. 42) dargestellt worden; bei der Rectification der vom Chlorcalcium abgegossenen Flüssigkeit war das bei 145° (uncorrigirte Temperaturangabe) Uebergehende besonders aufgesammelt worden. Bei der Siedepunktsbestimmung (der Barometerstand war 740,2^{mm}; Platin war in der Flüssigkeit zugegen, welche ruhig kochte) zeigte das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, beim		
Beginn des Siedens	140°,4	142°,8
steigend bis.	144 ,6	147 ,2
Kugel im Dampf . . .	144°,6 bis 145°,1	147°,2 bis 147°,7 *).

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des Jodamyls beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	11,8	1107,9	5)	57,6	1159,5	9)	101,7	1216,3
2)	18,4	1114,5	6)	68,2	1172,3	10)	111,5	1230,2
3)	30,1	1127,5	7)	72,4	1177,7	11)	118,9	1240,4
4)	43,8	1143,1	8)	94,1	1205,8	12)	130,8	1258,1

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Jodamyls bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 1095{,}3 + 1{,}0275\ t + 0{,}0013211\ t^2 + 0{,}0000026053\ t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0009381\ t + 0{,}0000012062\ t^2 + 0{,}0000000023787\ t^3.$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1095,3 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	11,8	1,01150	1,01124	7)	72,4	1,07523	1,07513
2)	18,4	1,01753	1,01768	8)	94,1	1,10089	1,10094
3)	30,1	1,02940	1,02939	9)	101,7	1,11047	1,11037
4)	43,8	1,04364	1,04360	10)	111,5	1,12316	1,12289
5)	57,6	1,05861	1,05849	11)	118,9	1,13247	1,13259
6)	68,2	1,07030	1,07064	12)	130,8	1,14864	1,14867

*) Auf 760mm Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,7 höher.

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Jodamyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0009650\, t + 0{,}0000012314\, t^2 + 0{,}0000000024111\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		50	1,0517		100	1,1112	
		98			111			131
10	1,0098		60	1,0628		110	1,1243	
		100			116			134
20	1,0198		70	1,0744		120	1,1377	
		104			120			139
30	1,0302		80	1,0864		130	1,1516	
		106			123			142
40	1,0408		90	1,0987		140	1,1658	
		109			125			148
50	1,0517		100	1,1112		150	1,1806	

Das spec. Gewicht des untersuchten Jodamyls war = 1,4387 bei 22°,3, auf 0° reducirt = 1,4676.

§ 47. **Amyl-Mercaptan** $C_{10}H_{12}S_2$. — Dem, was hinsichtlich der Data zur Bestimmung des spec. Volums von Schwefelverbindungen bei den Siedepunkten der letzteren bekannt ist, füge ich hier die Resultate hinzu, welche ich bei der Untersuchung des Amyl-Mercaptans erhalten habe. Das untersuchte Präparat war in dem hiesigen Laboratorium durch Destillation von amylätherschwefelsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, und Entwässern und Rectificiren des ölartigen Theils des Destillats dargestellt worden. Bei der Untersuchung des Siedepunkts (der Barometerstand war 750,7^{mm}; Platin war in der Flüssigkeit zugegen) zeigte das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der siedenden Flüssigkeit, constant	119°,0	120°,1
Kugel im Dampf, constant . . .	118 ,7	119 ,8 *).

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,3 höher.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des bei dem constanten Siedepunkt Uebergegangenen beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	10,1	1137,6	5)	45,7	1182,0	9)	90,7	1245,8
2)	16,9	1145,7	6)	61,3	1202,7	10)	97,4	1255,7
3)	23,3	1153,4	7)	78,3	1227,4	11)	103,4	1265,3
4)	30,2	1162,1	8)	84,2	1235,5	12)	109,0	1274,6

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Amyl-Mercaptans bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 1126{,}0 + 1{,}1323\, t + 0{,}0019128\, t^2 + 0{,}0000016733\, t^3$$

oder, das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0010056\, t + 0{,}0000016988\, t^2 + 0{,}0000000014861\, t^3.$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf **1126,0** als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	10,1	1,01030	1,01033	7)	78,3	1,09005	1,08986
2)	16,9	1,01750	1,01750	8)	84,2	1,09725	1,09760
3)	23,3	1,02433	1,02437	9)	90,7	1,10640	1,10629
4)	30,2	1,03206	1,03196	10)	97,4	1,11519	1,11543
5)	45,7	1,04973	1,04965	11)	103,4	1,12371	1,12378
6)	61,3	1,06812	1,06836	12)	109,0	1,13197	1,13171

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Amyl-Mercaptans bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0010325\, t + 0{,}0000017259\, t^2 + 0{,}0000000015318\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		40	1,0442		80	1,0944	
		105			119			136
10	1,0105		50	1,0561		90	1,1080	
		109			124			140
20	1,0214		60	1,0685		100	1,1220	
		112			128			145
30	1,0326		70	1,0813		110	1,1365	
		116			131			149
40	1,0442		80	1,0944		120	1,1514	

Das spec. Gewicht des Amyl-Mercaptans fand ich = 0,8405 bei 16°,9, auf 0° reducirt = 0,8548.

§ 48. **Chlorantimon** $SbCl_3$. — Pierre hat das spec. Gewicht, die Ausdehnung und den Siedepunkt mehrerer flüssiger unorganischer Verbindungen, welche Chlor oder Brom enthalten, bestimmt. Ich habe zur Ergänzung des Materials, welches für die Discussion der spec. Volume dieser Verbindungen dadurch geboten war, von solchen Substanzen das Chlorantimon $SbCl_3$, das Bromantimon $SbBr_3$ und den Chlorschwefel S_2Cl untersucht.

Das zu den Versuchen verwendete Chlorantimon war ein schön krystallinisches, vor Luftzutritt vollkommen geschützt aufbewahrt gewesenes Präparat des hiesigen Laboratoriums. Bei nochmaliger Rectification zeigte das Thermometer (der Barometerstand war 747,7^{mm}):

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, bei Beginn des Siedens	185°	188°,2
rasch steigend bis	222	226 ,8
bei plötzlicher rascherer Dampfentwickelung fallend bis	220	224 ,8
dann constant, schwankend zwischen	219 u. 220	224,2 u. 224,8
Kugel im Dampf, constant	218	223 *).

Das bei constantem Siedepunkt übergegangene Chlorantimon diente zu den folgenden Versuchen. In erstarrendem

*) Auf 760^{mm} Barometerstand nach § 4 reducirt läge der Siedepunkt um 0°,5 höher.

Chlorantimon zeigte das Thermometer längere Zeit ganz constant 73°,2. (Capitaine hatte den Schmelzpunkt zu 72° angegeben.)

Die Bestimmung der Ausdehnung des flüssigen Chlorantimons geschah in derselben Weise, wie für das oxalsaure Methyl im § 36 und für das Naphtalin im § 39 angegeben wurde; im Vergleich mit der letzteren Substanz bietet das Chlorantimon den Vortheil, dafs es nicht schon bei relativ so niedrigen Temperaturen zu sublimiren beginnt. Ich beobachtete für es in demselben Dilatometer, welches mir zur Untersuchung der beiden andern genannten Substanzen gedient hatte, folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	86,0	443,6	4)	141,7	464,7
2)	104,1	449,9	5)	156,7	470,6
3)	122,0	456,9			

Für δ^{0} über dem Schmelzpunkt des Chlorantimons (73°,2) findet man, wenn man sich in der Interpolationsformel mit der zweiten Potenz von δ begnügt und die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 2), 3) u. 4) und aus 3), 4) u. 5) als definitive Bedingungsgleichungen nimmt, für das scheinbare Volum des flüssigen Chlorantimons den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 439{,}05 + 0{,}34265\ \delta + 0{,}00044475\ \delta^2$$

oder, das Volum bei 73°,2 = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0007804\ \delta + 0{,}000001013\ \delta^2.$$

Die nach dieser Formel sich für die angegebenen Temperaturen berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 439,05 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	86,0	1,01036	1,01016	4)	141,7	1,05842	1,05821
2)	104,1	1,02471	1,02509	5)	156,7	1,07186	1,07223
3)	122,0	1,04066	1,04050				

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers (diese = 0,000025 für 1° gesetzt), für das wahre Volum des Chlorantimons bei δ^0 über 73°,2 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0008054\ \delta + 0{,}000001033\ \delta^2,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist (das Volum des Chlorantimons bei seinem Schmelzpunkt, 73°,2, = 1 gesetzt) :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
80	1,0055		130	1,0491		180	1,0978	
		83			93			104
90	1,0138		140	1,0584		190	1,1082	
		85			96			105
100	1,0223		150	1,0680		200	1,1187	
		87			97			108
110	1,0310		160	1,0777		210	1,1295	
		90			100			110
120	1,0400		170	1,0877		220	1,1405	
		91			101			112
130	1,0491		180	1,0978		230	1,1517	

Das Chlorantimon, welches bei den vorstehenden Versuchen in dem Dilatometer enthalten war und also bei dem Schmelzpunkt 73°,2 den Raum von 439,05 Scalentheilen erfüllte, wog 6,2372 Grm. Die Räumlichkeit von 439,05 Scalentheilen bei 73°,2 ist, wenn die Glasausdehnung in Rechnung genommen wird, gleich der von $\frac{439{,}05}{1-(73{,}2\,.\,0{,}000025)}$ = 439,85 bei 0°. Die Räumlichkeit Eines Scalentheils bei 0°, gefüllt gedacht mit flüssigem Chlorantimon von 73°,2, wiegt also $\frac{6{,}2372}{439{,}85}$ = 0,0141803 Grm.

Früher hatte ich ermittelt, dafs die Räumlichkeit Eines Scalentheils dieses Dilatometers bei 0°, gefüllt mit Wasser von 0°, 0,0052980 Grm. wiegt.

Das spec. Gewicht des flüssigen Chlorantimons von 73°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit, bestimmt sich hiernach zu $\frac{0,0141803}{0,0052980} = 2,6766$.

Ich habe auch noch direct das Gewicht Wasser ermittelt, welches bei verschiedenen Temperaturen zwischen 70 und 80° das Dilatometer bis zu bestimmten Stellen der Scale füllte, und durch Interpolation dieser Resultate das Gewicht Eines Scalentheils bei 73°,2, gefüllt gedacht mit Wasser von derselben Temperatur, = 0,0051831 gefunden. Nach dem Vorstehenden ist das Gewicht Eines Scalentheils bei 73°,2, gefüllt gedacht mit flüssigem Chlorantimon von derselben Temperatur, $= \frac{6,2372}{439,05} = 0,014206$. Hieraus berechnet sich das spec. Gewicht des flüssigen Chlorantimons bei 73°,2, gegen das des Wassers von 73°,2 als Einheit, zu $\frac{0,014206}{0,0051831} = 2,7409$, und gegen das des Wassers von 0° als Einheit (wenn meine Bestimmungen der Ausdehnung des Wassers zu Grunde gelegt werden) zu 2,6758, mit dem vorhergehenden Resultat übereinstimmend.

Um aber bezüglich des spec. Gewichts des flüssigen Chlorantimons noch sicherer zu sein, untersuchte ich noch ein anderes schön krystallisirtes Präparat. Ich fand für 82°,9 das Gewicht des 1 Scalentheil des (auch bei den vorstehenden Versuchen gebrauchten) Dilatometers erfüllenden Chlorantimons = 0,014098 Grm., das Gewicht des 1 Scalentheil bei derselben Temperatur erfüllenden Wassers = 0,005155; es berechnet sich hieraus das spec. Gewicht des flüssigen Chlorantimons bei 82°,9, bezogen auf das des Wassers von 82°,9 als Einheit, zu $\frac{0,014098}{0,005155} = 2,7348$, und (wenn meine Bestimmungen über die Ausdehnung des flüssigen Chlor-

antimons und des Wassers zu Grunde gelegt werden) das spec. Gewicht des flüssigen Chlorantimons bei dem Schmelzpunkt 73°,2, bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit, zu 2,675.

Auch dieses Resultat stimmt mit den vorhergehenden, an einem anderen Präparat erhaltenen, sehr genau überein.

§ 49. **Bromantimon** $SbBr_3$. — Ich stellte das Bromantimon nach dem Verfahren von Serullas dar, durch allmäliges Eintragen von fein gepulvertem Antimon zu Brom, welches sich in einer tubulirten Retorte befand (letztere tauchte zur Abkühlung bis fast an den Tubulus in kaltes Wasser); nachdem überschüssiges Antimon zugefügt war, wurde der Inhalt der Retorte der Destillation unterworfen. Dabei zeigte ein eingefügtes Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel im Dampf, constant . . .	265°,5	275°,4.

Das bei diesem constanten Siedepunkt Uebergegangene diente zu den folgenden Versuchen. Es erstarrte prismatisch-krystallinisch mit weifser Farbe; geschmolzen war es etwas bräunlich. Ein in geschmolzenes und erkaltendes Bromantimon getauchtes Thermometer sank bis 89° und stieg dann im Augenblick, wo das Erstarren begann, bis 90°, wo es sich einige Zeit constant erhielt. (Serullas hatte den Schmelzpunkt des Bromantimons zu 94° angegeben.)

Die Untersuchung der Ausdehnung des flüssigen Bromantimons bietet noch gröfsere Schwierigkeiten, als die mit der Untersuchung von Körpern mit relativ so hohem Schmelzpunkt überhaupt verbundenen sind. Diese Substanz zieht begierig und unter Zersetzung Feuchtigkeit aus der Luft an, und Behufs des möglichst raschen Einfüllens der geschmolzenen Substanz in den thermometerartigen Apparat mufste ich defshalb eine weniger feine Trichterröhre, als sonst bei ähnlichen Untersuchungen, anwenden, und dem entsprechend ein

Dilatometer mit etwas weiterer Röhre. Die Kugel des Dilatometers durfte indefs nicht in demselben Verhältnifs gröfser sein, weil sonst bei allzugrofser Masse des Bromantimons es zweifelhaft hätte sein können, ob dasselbe bei den Volumbestimmungen durch seine ganze Masse hindurch gleiche Temperatur habe. Bei dem zu dieser Untersuchung angewendeten Dilatometer war die Räumlichkeit der Kugel und der Röhre bis zum Nullpunkt der Scale nur das 185,94fache von der Räumlichkeit Eines Scalentheils. Die Genauigkeit in den Ausdehnungsbestimmungen, welche sich hier, und bei so hohen Temperaturen, erreichen liefs, ist bei weitem kleiner, als die bei der Untersuchung von Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, und in Apparaten, wo die Räumlichkeit der Kugel und der Röhre bis zum Nullpunkt der Scale das 848-, 1101- oder 2028fache von der Räumlichkeit Eines Scalentheils ist (diefs sind die ungefähren Dimensionen der bei diesen Untersuchungen sonst angewendeten Dilatometer *N*, *M* und *K*), erreichbare; doch glaube ich, die Ausdehnung auch des Bromantimons so genau ermittelt zu haben, dafs die Feststellung des spec. Gewichts der untersuchten Substanz bei ihrem Siedepunkt als eine wenigstens bis auf 1 pC. zuverlässige betrachtet werden kann.

Ich beobachtete folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Räumerfüllungen :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	110,1	186,09	4)	195,5	198,44
2)	136,9	189,74	5)	216,5	201,24
3)	165,2	193,84			

Für das scheinbare Volum des flüssigen Bromantimons bei δ^{0} über dem Schmelzpunkt (90°) findet man, wenn man sich in der Interpolationsformel mit der zweiten Potenz von

δ begnügt und wenn man die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 2), 3) u. 4) und aus 3), 4) u. 5) als definitive Bedingungsgleichungen nimmt, den Ausdruck :

$$\mathfrak{B} = 184,73 + 0,10178\ \delta + 0,00024618\ \delta^2$$

oder, das Volum bei 90° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,00055096\ \delta + 0,0000013327\ \delta^2.$$

Nach der letzteren Formel berechnen sich für die oben angegebenen Temperaturen folgende Volume, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 184,73 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	110,1	1,0074	1,0116	4)	195,5	1,0742	1,0729
2)	136,9	1,0271	1,0287	5)	216,5	1,0894	1,0910
3)	165,2	1,0493	1,0489				

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers (diese = 0,000025 für 1° gesetzt), für das wahre Volum des flüssigen Bromantimons bei δ° über 90° den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,000576\ \delta + 0,0000013465\ \delta^2,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist (das Volum bei dem Schmelzpunkt 90° = 1 gesetzt) :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
90	1,0000		160	1,0469		230	1,1071	
		59			78			96
100	1,0059		170	1,0547		240	1,1167	
		61			80			100
110	1,0120		180	1,0627		250	1,1267	
		65			84			102
120	1,0185		190	1,0711		260	1,1369	
		67			86			104
130	1,0252		200	1,0797		270	1,1473	
		70			88			107
140	1,0322		210	1,0885		280	1,1580	
		72			92			
150	1,0394		220	1,0977				
		75			94			
160	1,0469		230	1,1071				

Die in der vorstehenden Versuchsreihe im Dilatometer enthaltene, bei 90° im flüssigen Zustande 184,73 Scalentheile

erfüllende Menge Bromantimon wog 4,7688 Grm. Die Räumlichkeit von 184,73 Scalentheilen bei 90° ist, wenn die Glasausdehnung in Rechnung genommen wird, gleich der von $\frac{184,73}{1-(90 \, . \, 0,000025)} = 185,15$ bei 0°. Die Räumlichkeit von 1 Scalentheil bei 0°, gefüllt gedacht mit flüssigem Bromantimon von 90°, wiegt also $\frac{4,7688}{185,15} = 0,025756$ Grm. Nach besonderen Bestimmungen wiegt die Räumlichkeit von 1 Scalentheil bei 0°, gefüllt gedacht mit Wasser von 0°, 0,007075 Grm. Das spec. Gewicht des flüssigen Bromantimons bei 90°, bezogen auf das des Wassers bei 0° als Einheit, ist mithin = $\frac{0,025756}{0,007075} = 3,641$.

§ 50. **Chlorschwefel** S_2Cl. — Ich habe ein, gut verschlossen aufbewahrtes, Präparat des hiesigen Laboratoriums untersucht. Bei nochmaliger Rectification wurde der Siedepunkt (die Kugel des Thermometers befand sich im Dampf) bei 144° constant, und das bei diesem constanten Siedepunkt Uebergegangene diente zu den folgenden Versuchen, bei welchen der Zutritt feuchter Luft zu der Flüssigkeit möglichst abgehalten wurde.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des Chlorschwefels beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	11,8	1128,5	5)	48,4	1167,1	9)	85,2	1209,3
2)	16,7	1133,5	6)	59,5	1179,5	10)	96,1	1222,6
3)	29,7	1146,8	7)	70,2	1191,4	11)	111,0	1241,7
4)	36,0	1153,7	8)	77,7	1200,3			

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 9), 10) u. 11), so

ergiebt sich für das scheinbare Volum des Chlorschwefels bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 1116{,}0 + 1{,}0403\, t - 0{,}0000706\, t^2 + 0{,}0000081694\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0009322\, t - 0{,}000000063261\, t^2 + 0{,}0000000073203\, t^3.$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1116,0 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	11,8	1,01120	1,01100	7)	70,2	1,06756	1,06766
2)	16,7	1,01568	1,01558	8)	77,7	1,07554	1,07548
3)	29,7	1,02760	1,02782	9)	85,2	1,08360	1,08349
4)	36,0	1,03378	1,03382	10)	96,1	1,09552	1,09550
5)	48,4	1,04579	1,04580	11)	111,0	1,11264	1,11270
6)	59,5	1,05690	1,05679				

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Chlorschwefels bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0009591\, t - 0{,}000000038185\, t^2 + 0{,}0000000073186\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		50	1,0488		100	1,1028	
		96			102			119
10	1,0096		60	1,0590		110	1,1147	
		97			104			124
20	1,0193		70	1,0694		120	1,1271	
		97			108			131
30	1,0290		80	1,0802		130	1,1402	
		98			111			135
40	1,0388		90	1,0913		140	1,1537	
		100			115			140
50	1,0488		100	1,1028		150	1,1677	

Das spec. Gewicht des Chlorschwefels fand ich = 1,6802 bei 16°,7, auf 0° reducirt = 1,7055.

Ueber das Verhalten des Chlors bei der Absorption in Wasser;

von *A. E. Roscoe*, *B. A.*

Schon im Anfange dieses Jahrhunderts haben Henry und Dalton den Satz aufgestellt, dafs sich die von einer Flüssigkeit aufgenommenen Gasmengen proportional mit dem Drucke ändern, unter welchem die Absorption vor sich geht. Da dieser Satz durch Henry's und Dalton's eigene Versuche nur wenig, noch weniger aber durch die späteren Untersuchungen von Saussure unterstützt wird, so hat man ihn für eine unbegründete Hypothese gehalten, bis Professor Bunsen in seiner neuesten Arbeit gezeigt hat, dafs jener Annahme ein wirkliches Gesetz zum Grunde liegt. — Eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche, welche Dr. Carius und Dr. Schönfeld mit dem von Bunsen angegebenen Absorptiometer ausgeführt haben, liefern nicht nur neue Belege für die Schärfe dieses Gesetzes, sondern setzen es auch aufser Zweifel, dafs dasselbe sogar für Gase von aufserordentlicher Löslichkeit noch gültig ist.

Es mufste nach diesen Ergebnissen von besonderem Interesse erscheinen, das absorptiometrische Verhalten von Gasen an der Grenze der Temperatur kennen zu lernen, bei welcher dieselben mit dem Lösungsmittel eine Verbindung einzugehen im Stande sind. Dr. Schönfeld hat in dieser Beziehung die schweflige Säure geprüft, und für dieselbe das Gesetz selbst noch bei Temperaturen bestätigt gefunden, welche dem Punkte sehr nahe liegen, wo diese Säure ein festes Hydrat mit dem Lösungsmittel bildet.

Ich werde in der nachstehenden, auf Professor Bunsen's Veranlassung ausgeführten Arbeit das absorptiometrische Verhalten erörtern, welches ein anderes, sehr lösliches, mit

Wasser verbindbares Gas, das Chlor, gegen Wasser in der Nähe der Temperatur zeigt, bei welcher die Bildung des Chlorhydrats beginnt. Da die Absorptionscoëfficienten von Chlor gegen Wasser bereits von Dr. Schönfeld mit grofser Sorgfalt bestimmt sind, habe ich mich auf die absorptiometrische Untersuchung chlorhaltiger Gasgemenge von bekannter Zusammensetzung beschränken können. Ich habe dazu zunächst das bei den Versuchen auf das Sorgfältigste vor der Einwirkung des Lichtes geschützte Gasgemenge benutzt, welches durch Electrolyse von concentrirter Salzsäure erhalten wird. Die Electrolyse geschah in einer ungefähr 100 Cubikcentimeter fassenden, mit gesättigter Salzsäure angefüllten Flasche, in der sich zwei Pole von eisenfreier leitender Kohle befanden. Auf die Flasche war mittelst eines Cautchoucrohres eine oben verengte Glasröhre von dem Lumen des Flaschenhalses aufgesetzt, durch welche eingeschmolzene Platindrähte nach innen zu den Kohlenpolen und nach aufsen zu der Batterie führten. Das durch den Strom von vier Kohlenzinkelementen erhaltene Gas wurde durch eine schräg aufsteigende, zu einer Reihe von Kugeln aufgeblasene, Wasser zum Waschen enthaltende Röhre geleitet.

Es kam zunächst darauf an, die Zusammensetzung des mit diesem Apparate erhaltenen Gases zu ermitteln. Dasselbe wurde zu diesem Zweck durch eine Chlorcalciumröhre getrocknet und durch ein auf beiden Seiten ausgezogenes Glasrohr von bekanntem Inhalt so lange geleitet, bis man überzeugt sein konnte, die letzten Spuren von atmosphärischer Luft entfernt zu haben. Nach genauer Notirung der Temperatur und des Barometerstandes wurde das mit der Gasmischung gefüllte Rohr unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln verschlossen, das eine Ende desselben unter einer Jodkaliumlösung geöffnet, und zwar, um das Emporsteigen

der Flüssigkeit zu bewirken, bei einer niedrigeren Temperatur, als bei welcher es verschlossen war. Das Jodkalium wurde sogleich aufgesogen und schied eine dem vorhandenen Chlor äquivalente Jodmenge aus. Aus dieser wurde durch Titriren nach der von Bunsen angegebenen Methode das in der Versuchsröhre enthaltene Chlor bestimmt. Zwei mit verschiedenen Darstellungen ausgeführte Versuche gaben :

Erster Versuch	Zweiter Versuch
α*) = 0,0024869	α = 0,002443
t = 92,0	t = 67,0
t_1 = 59,9	t_1 = 58,3
n = 5	n = 2.

Aus diesen Elementen findet man die in den Versuchsröhren enthaltenen, auf 0° C. und $0^m,76$ Quecksilberdruck reducirten Chlorvolumina V in Cubikcentimetern mit Hülfe der Formel :

$$1)\qquad \frac{\alpha\,(nt - t')\,Cl}{0{,}0031823\ J} = V,$$

worin 0,0031823 das in Grammen ausgedrückte Gewicht von 1 Cubikcentimeter Chlor bei 0° und $0^m,76$ Quecksilberdruck bedeutet.

Der erste Versuch gab 87,36, der zweite 16,24 Cubikcentimeter Chlor von 0° und $0^m,76$ Quecksilberdruck. Nennt man die gesammte Capacität der Versuchsröhren C, den Druck bei dem Verschliefsen P, die dabei beobachtete Temperatur T, so erhält man das gesammte in der Röhre enthaltene, auf 0° und $0^m,76$ reducirte Gasvolumen V_1 aus der Formel :

$$2)\qquad \frac{C\,.\,P}{(1 + 0{,}00366\ T)\ 0{,}76} = V_1.$$

*) Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in Prof. Bunsen's Abhandlung in diesen Annalen LXXXVI, 265.

Für die Versuche I und II ergeben sich die Elemente:

	Versuch I	Versuch II
C =	190,24	34,81
P =	$0^m,7265$	$0^m,7415$
T =	11°,1 C.	11°,6 C.

Diefs giebt für das gesammte Gasvolumen der Röhre des ersten Versuchs 174,65 und für den zweiten Versuch 32,58. Zieht man von den so gefundenen Werthen die durch Titriren bestimmten respectiven Chlorvolumina ab, so erhält man das neben dem Chlor in den Versuchsröhren vorhandene Wasserstoffgas. Die Zusammensetzung der beiden Gasgemische war daher:

	Erster Versuch	Zweiter Versuch	Berechnet
Chlor	50,02	49,85	50,00
Wasserstoff	49,98	50,15	50,00
	100,00	100,00	100,00.

Da die der Electrolyse unterworfene Flüssigkeit nur Chlorwasserstoffsäure und Wasser enthielt, so können die gebildeten Zersetzungsproducte nur aus Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Oxyden des Chlors und Wasserstoffs bestehen. Die Abwesenheit des *freien* Sauerstoffs in dem untersuchten Gasgemenge läfst sich aus der eben gefundenen Zusammensetzung mit Sicherheit folgern. Denn jedes Volum Sauerstoff, das durch Electrolyse des Wassers frei wird, setzt die gleichzeitige Abscheidung eines doppelten Volums Wasserstoff voraus, während Chlor und Wasserstoff aus der Chlorwasserstoffsäure stets zu gleichen Volumen abgeschieden werden. Hätte daher das Wasser in der angedeuteten Weise an der Electrolyse Theil genommen, so würde die Analyse nicht gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff, sondern einen Ueberschufs des letzteren haben geben müssen, was, wie man sieht, nicht der Fall war. Aus demselben Grunde kann auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nicht stattgefunden haben,

da eine solche einen noch grösseren Ueberschufs an Wasserstoff zur Folge gehabt haben würde. Es bleibt daher nur noch übrig, den Beweis zu führen, dafs in dem Gasgemenge auch keine Oxydationsstufe des Chlors vorhanden war. Sehen wir zunächst, um von einem bestimmten Falle auszugehen, ob das untersuchte Gas unterchlorige Säure enthalten haben kann. Zwei Volumina unterchlorige Säure bestehen aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff; 1 Vol. Sauerstoff ist 2 Vol. Chlor äquivalent und scheidet bei der Titrirung genau so viel Jod aus, wie 2 Vol. Chlor. Die Titrirung läfst es daher völlig unentschieden, ob 4 Vol. Chlor oder 2 Vol. unterchlorige Säure vorhanden waren. Da ferner bei der electrolytischen Zersetzung von 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure, genau wie bei der electrolytischen Bildung von 2 Vol. unterchloriger Säure, stets 4 Vol. Wasserstoff frei werden, so wird die Titrirung immer auf gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff führen, mag das Gas durch eine Beimengung von unterchlorige Säure verunreinigt sein oder nicht. Die Frage über die Gegenwart des letzteren Gases läfst sich aber leicht entscheiden, wenn man mit der Titrirung eine directe Chlorbestimmung durch Silberoxydlösung verbindet. Diese zeigt nämlich nur das Chlor, nicht aber den Sauerstoff der unterchlorigen Säure an, und giebt daher einen nur halb so grofsen Chlorgehalt, als die Titrirung. Die beiden nachfolgenden Versuche zeigen, dafs die durch Titrirung erhaltene Chlormenge mit der durch Silbersolution gefundenen in der That so genau übereinstimmt, dafs man daraus mit Sicherheit auf die Abwesenheit der unterchlorigen Säure schliefsen kann. Durch eine ähnliche, auf die obigen Versuche gestützte Betrachtung läfst sich ferner noch der Schlufs ziehen, dafs neben der unterchlorigen Säure auch keine andere flüchtige Oxydationsstufe des Chlors vorhanden gewesen sein kann.

Die Röhren wurden mit dem Gase gefüllt, eine titrirt, die zwei andern unter einer ziemlich concentrirten Lösung von schwefliger Säure geöffnet, und die gebildete Chlorwasserstoffsäure mit einer freie Salpetersäure enthaltenden Silberlösung gefällt.

Erstes Rohr titrirt. — T = 14°,7; P = 0,7464; C = 43,20; α = 0,0024869; n = 2; t' = 59,3; t = 76,1.

Giebt Volumina Chlor 20,290 CC.
Berechnet aus Formel 2) 20,131 „

Zweites Rohr. — T = 14°,7; P = 0,7464; C = 66,70.

Giebt Volumina Chlor 31,081 CC.
Gewicht des Chlorsilbers 0,3980 + 0,0031 Silber.
Giebt Volumina Chlor 31,260 CC.

Drittes Rohr. — T = 14°,7; P = 0,7464; C = 64,27.

Giebt Volumina Chlor 29,949 CC.
Gewicht des Chlorsilbers 0,3834 + 0,0024 Silber.
Giebt Volumina Chlor 30,034 CC.

Nach diesen Versuchen und Betrachtungen darf man es daher als ausgemacht ansehen, dafs das durch Electrolyse erhaltene Gas wirklich ein reines Gemenge gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor war.

Da die Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffs und Chlors gegen Wasser bekannt sind, so bedarf es nur der einfachen Titrirung einer wässerigen, bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Lösung des Gasgemenges, um zu sehen, ob und bis zu welchem Abstande von dem Punkte der Chlorhydratbildung das Absorptionsgesetz für das Chlor noch gültig ist. Denn nennt man α den Absorptionscoëfficienten des Chlors, P den Barometerstand, v das Volumen des Chlors und v_1 das Volumen des Wasserstoffs, welche in dem ein Wasservolumen h bis zur Sättigung durchströmenden Gase enthalten sind, so mufs, sofern das Absorptionsgesetz noch

auf den vorliegenden Fall anwendbar ist, das vom Wasser aufgenommene Chlorvolumen V betragen:

$$3)\qquad \frac{h\,.\,\alpha P\,.\,v}{0{,}76\,(v + v_1)} = V.$$

Drei zwischen 14° und 25° angestellte Versuche gaben:

I. T = 14°,3; n = 2; t′ = 48,9; t = 57,3.

II. T = 21°,0; n = 1; t′ = 10,0; t = 67,6.

III. T = 25°,0; n = 1; t′ = 5,5; t = 60,3.

	Gefundene Vol. Chlor	Aus Formel 3 berechnete Vol. Chlor
I.	14,35	11,65
II.	12,58	11,35
III.	11,97	9,36.

Diese Zahlen beweisen, dafs sich die Lösungen des Chlors innerhalb der untersuchten Temperaturen bedeutend von dem Absorptionsgesetz entfernen. Wenden wir uns nun zu einer näheren Betrachtung der Ursachen, welche dieser Abweichung zum Grunde liegen können.

Aus den bisherigen Betrachtungen geht zwar hervor, dafs das zu den Versuchen benutzte gasförmige Chlor keine der Oxydationsstufen des Chlors in solcher Menge enthielt, dafs sich die eben nachgewiesenen bedeutenden Abweichungen vom Absorptionsgesetz daraus erklären lassen. Allein trotzdem ist es denkbar, dafs sich das Chlorgas gegen Wasser wie gegen viele andere Basen verhält und zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einem Oxyde des Chlors Veranlassung giebt; denn es erscheint nicht unmöglich, dafs Chloroxyde nur defshalb in dem untersuchten Gasgemenge fehlten, weil sie von dem zum Waschen des Gases benutzten Wasser zurückgehalten wurden. Hätte daher bei den Absorptionsversuchen eine theilweise Umsetzung des Wassers mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure stattgefunden, so würde die oben beobachtete Abweichung dadurch vollkommen erklärt sein. Das Absorptionsgesetz

selbst giebt ein einfaches Mittel an die Hand, diese Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden. Nehmen wir an, dafs bei der Absorption Chlorwasserstoffsäure und irgend eines der flüchtigen Chloroxyde entsteht, so mufs, wie eine einfache Betrachtung ergiebt, nicht nur die Titrirung, sondern auch die directe Chlorbestimmung durch Silberlösung genau dieselben Resultate geben, wie wenn das Chlor unverändert in der Flüssigkeit enthalten gewesen wäre. Dagegen wird man ein ganz entgegengesetztes Resultat erhalten, wenn man durch eine gesättigte wässerige Chlorlösung ein dem Absorptionsgesetze gehorchendes Gas, z. B. Kohlensäure, leitet. Ist nur Chlor vorhanden, so wird dieses durch den Kohlensäurestrom verdrängt und durch denselben im Verhältnifs der Absorptionscoëfficienten ersetzt werden. Ist dagegen noch Chlorwasserstoffsäure und ein flüchtiges Chloroxyd neben dem Chlor anwesend, so wird Chlor und Chloroxyd in einem anderen Verhältnifs, als der verdünnt in Wasser enthaltene, gar nicht flüchtige Chlorwasserstoff ausgetrieben, und dadurch ein Verhältnifs herbeigeführt, bei welchem die Titrirung und Silberbestimmung nicht mehr gleiche Resultate liefern können, da das ursprünglich vorhandene Verhältnifs, bei dem der gebildete Chlorwasserstoff mit dem Chloroxyde sich gerade wieder zu Wasser und Chlorwasserstoff umsetzen kann, nicht mehr besteht. Die nachfolgenden, im Dunkeln angestellten Versuche, bei welchen die Chlorlösung mit einem Strome Kohlensäure behandelt wurde, beweisen, dafs die Titrirung und Silberfällung während einer langen (3 Stunden) Dauer der absorptiometrischen Gasverdrängung einen gleichen Chlorgehalt anzeigen.

Die Annahme einer Wasserzersetzung auf Kosten des absorbirten Chlors ist daher ebenfalls unzureichend zur Erklärung des beobachteten Phänomens. Der aus dem Chlorwasser austretende Kohlensäurestrom wurde durch eine zweite,

mit destillirtem Wasser gefüllte Flasche geleitet, und gleiche Volumina der Flüssigkeit sofort nach Unterbrechung des Stromes aus beiden Flaschen gezogen, um auf ihren Chlorgehalt geprüft zu werden.

Analyse des Inhalts der ersten Flasche :

Titrir. (1) n = 2; t′ = 50,5; t = 72,0; α = 0,0024869.
(2) n = 2; t′ = 53,4; t = 71,9.

Silberbestimmungen :

(1) Chlorsilber 0,2617 + 0,0010 Silber.
(2) „ 0,2443 + 0,0050 „

	(1)	(2)	
Chlorvolumen durch Titrirung gefunden	20,421	19,962	CC.
Chlorvolumen durch Silberbestimmung gefunden. .	20,517	19,599	„

Analyse des Inhalts der zweiten Flasche :

Titrir. (1) n = 2; t′ = 46,8; t = 71,9.
(2) n = 2; t′ = 48,0; t = 71,9.

Silberbestimmungen :

(1) Chlorsilber 0,2701 + 0,0012 Silber.
(2) „ 0,2594 + 0,0005 „

	(1)	(2)	
Chlorvolumen durch Titrirung gefunden	21,185	20,826	CC. Chlor.
Chlorvolumen durch Silberbestimmung gefunden . .	21,346	20,303	„ „

Man könnte diesen Versuchen vielleicht noch den Einwurf machen, dafs die Oxyde des Chlors nicht flüchtig genug seien, um durch ein fremdes Gas aus ihren Lösungen mit fortgeführt zu werden. Um diesem Einwurf zu begegnen, habe ich das Gemenge der verschiedenen Oxydationsstufen des Chlors, welches man bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch concentrirte Schwefelsäure erhält, in Wasser gelöst und einem anhaltenden Strome Kohlensäure ausgesetzt,

Von dieser Flüssigkeit wurden successiv während der 45 Minuten dauernden Durchleitung von Kohlensäure gleich grofse Massen titrirt. Die Flüssigkeit, welche zu Anfang 50,3 Burettengrade erforderte, zeigte nach 15 Minuten langem Durchleiten der Kohlensäure nur noch 24,0 und nach 45 Minuten nur noch 3,7 Burettengrade. Der mit der Zeit der Durchleitung rasch abnehmende Werth der Titrirungen giebt daher von der Leichtigkeit Zeugnifs, mit welcher die Chloroxyde durch andere Gase aus ihren Lösungen ausgetrieben werden, wodurch der obige Einwand als vollkommen beseitigt betrachtet werden kann.

Ganz zu demselben Resultat gelangt man, wenn man das Gemenge von Wasserstoff und Chlor, nachdem es durch Wasser gewaschen ist, noch einmal durch Wasser strömen läfst. Auch hier zeigt sich, dafs keine Fortführung eines Chloroxydes stattgefunden hat; denn die nachstehenden Versuche führen zu denselben Zahlen, mag man das Chlor durch Titrirung oder durch Silber bestimmen. Das Gasgemenge wurde durch Wasser von 38°,0 Temperatur und $0^m,7339$ Druck bis zur Sättigung geleitet. Titrirungen von einem constanten Volumen (9,843 CC.) der gesättigten Flüssigkeit gaben :

$$\left.\begin{array}{l}(1)\ \ n = 1;\ t' = 31,8;\ t = 72,4 \\ (2)\ \ n = 1;\ t' = 31,9;\ t = 72,0\end{array}\right\}\ \alpha = 0,0024430.$$

Diefs entspricht 8,696 CC. Chlor.

Die Silberbestimmungen mit demselben Volumen Flüssigkeit gaben :

(1) Chlorsilber 0,1117 + 0,0016 Silber.

(2) " 0,1087 + 0,0048 "

Das daraus berechnete Chlorvolumen beträgt 8,8966 CC.

Um keine Möglichkeit aufser Acht zu lassen, wird noch die Frage zu erörtern sein, ob nicht eine durch directe Verbindung des freien Chlors und Wasserstoffs bedingte Salzsäurebildung den Absorptionscoëfficienten des reinen Wassers

gegen Chlor vergröfsern könnte, woraus sich jene Abweichungen ebenfalls erklären würden. Um diese Annahme zu prüfen, wurde Wasser, mit $\frac{1}{10}$ seines Volumens starker Salzsäure gemischt, mit Chlor bei 14° C. und $0^m,7366$ Quecksilberdruck imprägnirt und der Absorptionscoëfficient aus der Formel 4) berechnet :

$$4) \qquad \frac{\alpha\,(nt - t')\,Cl\,.\,0,76}{0,0031823\,.\,J\,.\,0,7366}.$$

Die Titrirung von 9,843 CC. der Lösung gab :

$$\left.\begin{array}{l}(1)\quad n = 2;\ t' = 62,1;\ t = 74,9\\ (2)\quad n = 2;\ t' = 60,0;\ t = 73,9\end{array}\right\}\ \alpha = 0,0024869.$$

Coëfficient für das salzsäurehaltige Wasser = 1,9786.

„ „ reines Wasser = 2,3911.

Man sieht daher, dafs ein Salzsäuregehalt des Wassers dessen Absorptionscoëfficienten gegen Chlor nicht vergröfsert, sondern im Gegentheil noch verringert.

Nach diesen Erörterungen bleibt daher nur noch die Annahme übrig, dafs die Theilchen des Chlors auf die Theilchen des beigemengten Gases und des Wassers in der Nähe der Temperatur, wo die Chlorhydratbildung beginnt, eine Anziehung auf einander ausüben, welche, ähnlich wie bei dem Mariotte'schen Gesetz in der Nähe der Condensationspunkte, die Schärfe des Absorptionsgesetzes trüben.

Um die Gröfse dieses molecularen Einflusses zu schätzen, kann man die Chlormenge berechnen, welche sich bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen dem Absorptionsgesetz entzieht.

Die Gleichungen für diese Rechnung ergeben sich, wenn man die Chlorvolumina in Betracht zieht, welche einerseits von reinem Chlor, andererseits von einem bekannten Gemenge dieses Gases mit Wasserstoff in Wasser bei der Sättigung absorbirt erhalten werden.

Es sei V das von h Vol. Wasser absorbirte Volumen des Chlors bei Anwendung von reinem Chlor; V_1 das in h_1

Volumen Wasser enthaltene Chlorvolumen bei Anwendung des gemischten Gases; v der Gehalt an Chlor im gemischten Gase; v_1 der Wasserstoffgehalt des letzteren; P der beobachtete Barometerstand; y das dem Absorptionsgesetz gehorchende, in der Wassereinheit enthaltene Chlorvolumen bei 0° und $0^m,76$; x das durch Molecularwirkung dem Absorptionsgesetz entzogen gedachte Chlorvolumen bei 0° und $0^m,76$, so ergeben sich zur Bestimmung von x und y folgende Gleichungen:

$$V = hy + hx$$

$$V_1 = \frac{h_1 y \,.\, Pv}{0,76\,(v + v_1)} + h_1 x,$$

oder

$$x = \frac{V}{h} - y$$

$$y = \frac{\frac{V}{h} - \frac{V_1}{h_1}}{1 - \frac{P\,v}{0,76\,(v + v_1)}}.$$

Diese Formeln wurden zunächst auf das durch Electrolyse erhaltene, aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor bestehende Gemisch angewandt. Die erste Columne enthält die Temperaturangaben; die zweite die Barometerstände, bei welchen die Absorption erfolgte; die dritte giebt das bei Anwendung des Chlorgemisches von $h_1 = 9,843$ Cubikcentimeter Wasser absorbirte Chlorvolumen V_1 schon auf 0° und $0^m,76$ Druck reducirt; die vierte giebt die von Dr. Schönfeld bestimmten Absorptionscoëfficienten des Chlors, oder die von einem Cubikcentimeter Wasser absorbirten Chlorvolumina $\frac{V}{h}$ bei Anwendung von reinem Chlor.

I.	II.	III.	IV.	y	x
13°,5	0,7431	14,960	2,4327	1,7831	0,6496
14 ,3	0,7414	14,698	2,3952	1,7641	0,6291
20 ,1	0,7414	12,820	2,1519	1,6721	0,4880
21 ,0	0,7402	12,580	2,1148	1,6287	0,4861
25 ,0	0,7431	11,145	1,9504	1,5984	0,3589
30 ,0	0,7320	10,330	1,7499	1,3633	0,3866
38 ,0	0,7339	8,8673	1,4406	1,0625	0,3771.

Um zu ermitteln, in wie weit die beobachteten Abweichungen von dem mit dem Chlor gemengten Gas abhängig waren, wurden die Versuche mit einem andern Gemisch, welches aus Chlor und Kohlensäure bestand, wiederholt. Die grofse Schwierigkeit, ein solches Gemisch von constanter und bekannter Zusammensetzung herzustellen, läfst sich auf folgende Art überwinden. Ein grofses, ungefähr 80 bis 150 Cubikcentimeter fassendes Glasrohr wird auf beiden Seiten vor der Glasbläserlampe verdickt und zu verengten Röhrenmündungen ausgezogen, die durch gut eingeschmirgelte Stöpselchen luftdicht verschliefsbar gemacht werden. Man füllt dieses Rohr, dessen Inhalt zuvor genau ermittelt ist, mit reiner Kohlensäure an, verdrängt einen Theil des Gases durch eine frisch bereitete, concentrirte wässerige Chlorlösung, indem man jede Luftverunreinigung sorgfältig vermeidet, und schüttelt das wieder vollkommen verschlossene Rohr unter einer sehr grofsen Wassermasse von bekannter constanter Temperatur so lange, bis man überzeugt sein kann, dafs sich das absorptiometrische Gleichgewicht hergestellt hat. Gas und Wasser befinden sich nun unter einem gröfseren Drucke, als der äufsere Barometerstand anzeigt. Lüftet man eins der nach oben gekehrten Stöpselchen etwas unter dem äufseren Wassermedium, so tritt so viel Gas aus, als zur Herstellung des Gleichgewichts mit dem äufseren Barometerstande nöthig ist. Wird die Röhre wieder verschlossen, geschüttelt, wieder geöffnet und diese Operation so lange wiederholt, bis kein Gas bei dem Lüften des Stöpselchens unter der Wasseroberfläche mehr austritt, so befindet sich der im absorptiometrischen Gleichgewichte stehende flüssige und gasförmige Inhalt der Röhre genau unter dem Drucke des äufseren Barometerstandes und in der Temperatur des Wassermediums, in welchem man das Schütteln vornahm. Der Druck P und die Temperatur T bei der Absorption sind auf diese Weise

gegeben. Es kommt nur noch darauf an, die Zusammensetzung des Gasgemisches über dem Wasser in der Absorptionsröhre und den Chlorgehalt des Wassers in derselben zu ermitteln, um alle Rechnungselemente zu haben, welche die oben entwickelten Formeln fordern. Es wird dabei auf folgende Weise verfahren: Man hält die Röhre vertical, öffnet den unteren Stöpsel und lüftet den oberen vorsichtig so viel, dafs der gröfste Theil der wässerigen kohlensäurehaltigen Chlorlösung in ein Becherglas mit Jodkaliumlösung abfliefst. Eine Wägung vor und nach dieser Operation giebt f oder das Volumen der ausgeflossenen Flüssigkeit, eine Titrirung der Jodkaliumlösung deren Volumengehalt an Chlor w. Das ursprüngliche Gewicht der Röhre von dem Gewicht der theilweise entleerten, noch etwas Chlorlösung enthaltenden abgezogen, giebt das Volumen der noch in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit f_1. Der Chlorgehalt dieses rückständigen Flüssigkeitsvolumens ist durch die Titrirung des ausgeflossenen Flüssigkeitsvolumens ebenfalls bestimmt. Beide Volumina zusammengenommen $f + f_1 = h_1$ enthalten nämlich das Chlorvolumen $w \frac{(f + f_1)}{f} = V_1$. Aufser diesem in der gesammten Absorptionsflüssigkeit h_1 enthaltenen Chlorvolumen V_1 ist nur noch die Volumenmenge und Zusammensetzung des über der Absorptionsflüssigkeit vorhanden gewesenen Gasgemisches zu ermitteln. Zu diesem Zweck öffnet man die Röhre unter Jodkaliumlösung. Durch Titriren der letzteren erfährt man den Chlorgehalt des in der Röhre ursprünglich vorhanden gewesenen Gasgemenges plus dem bekannten, in der rückständigen Flüssigkeit der Röhre enthaltenen Chlorvolumen $\frac{w f_1}{f}$. Durch Abzug dieses letzteren erhält man das Chlorvolumen v, welches in dem Gasgemisch über der absorbirenden Flüssigkeit enthalten war. Endlich ergiebt sich das

Kohlensäurevolumen v_1, wenn man von dem Gesammtvolumen des Gasgemisches, das durch die Capacität der Röhre gegeben ist, dieses v abzieht.

Nach dieser Methode wurden in acht Versuchen aus folgenden Elementen x und y berechnet :

Nr.	°C.	P	h_1	V_1	v	v_1	$\frac{V}{h}$	y	x
1	13,15	0,7326	17,780	19,932	19,560	45,280	2,4327	1,8493	0,5834
2	14,4	0,7400	13,877	14,463	17,628	51,115	2,3939	1,7991	0,5948
3	17,7	0,7296	14,024	11,655	17,074	68,386	2,2532	1,7596	0,4936
4	20,5	0,7320	18,015	20,556	19,874	44,731	2,1354	1,4133	0,7221
5	22,0	0,7431	20,510	24,961	22,149	39,961	2,0734	1,3150	0,7580
6	25,0	0,7384	18,930	21,395	21,109	42,581	1,9504	1,2140	0,7360
7	29,5	0,7514	17,945	17,455	19,939	44,836	1,7697	1,1456	0,6241
8	36,0	0,7442	18,780	17,116	16,524	47,316	1,5166	0,8107	0,7059

Aus allen diesen Versuchen läfst sich schliefsen : 1) dafs das Chlorgas innerhalb des Temperaturintervalls von 13° C. bis 38° C. bedeutende, die möglichen Beobachtungsfehler bei weitem überschreitende Abweichungen vom Absorptionsgesetz zeigt; 2) dafs diese Abweichungen nicht von dem partiären Druck allein, sondern auch von der Natur der Gasbeimischung abhängen, welche den partiären Druck bedingt; 3) dafs diese Abweichung bei dem Gemisch von Chlor und Kohlensäure innerhalb der untersuchten Temperaturgrenze fast constant bleibt, bei dem Gemenge von Chlor und Wasserstoff aber mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

Wenn man nach der Ursache dieser Anomalie des Chlors forscht, so läfst sich zunächst aus den Versuchen selbst der sichere Schlufs ziehen, dafs dieselbe nicht durch eine Zersetzung des Wassers auf Kosten des Chlors hervorgebracht sein kann. Es liegt daher sehr nahe, den Grund in einer Bildung von Chlorhydrat zu suchen, dessen Menge sich mit der Temperatur und der Masse der lösenden Flüssigkeit ändern könnte. Allein dieser Annahme steht der Umstand entgegen, dafs die substanzielle Natur des beigemengten Gases einen

wesentlichen Einflufs auf die beobachteten Abweichungen ausübt, was nicht wohl erklärlich sein würde, wenn es sich lediglich um eine einfache Zersetzung von Chlorhydrat handelte. Es bleibt daher nichts übrig, als die Erscheinung einer chemischen Anziehung unter den Theilchen der bei der Absorption in Wechselwirkung tretenden Substanzen zuzuschreiben, einer Anziehung, die zu schwach, eine chemische Verbindung herbeizuführen, doch hinreicht, den Absorptionscoëfficienten des Gases zu ändern.

Heidelberg den 4. April 1855.

Ueber Butyl-Urethan;

nach *E. Humann* *).

Das Butyl-Urethan wurde nach dem Verfahren von Wurtz, durch Einwirkung von Chlorcyan auf Butylalkohol, dargestellt. Die Einwirkung geht vor sich gemäfs den Gleichungen

$$\underset{\text{Butylalkohol}}{2\ C_8H_{10}O_2} + C_2NCl = \underset{\text{Butyl-Urethan}}{C_{10}H_{11}NO_4} + \underset{\text{Chlorbutyl}}{C_8H_9Cl}$$

$$2\ C_8H_{10}O_2 + C_2NCl + 2\ HO = \underset{\text{Kohlens. Butyl.}}{C_{18}H_{18}O_6} = NH_4Cl.$$

Am besten erhält man das Butyl-Urethan durch Zusatz von flüssigem Chlorcyan zu Butylalkohol. Die Einwirkung vollendet sich in der Wärme schnell, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur; zur Beschleunigung erhitzt man zweckmäfsig die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad. Enthielt der Butylalkohol etwas Wasser, so dafs auch Einwirkung entsprechend der zweiten der obigen Gleichungen statt hatte, so scheidet sich in der Flüssigkeit Chlor-

*) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 340.

ammonium reichlich in Krystallen aus. Nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen durch Auspressen und destillirt die erstere; sind etwa zwei Drittheile der Flüssigkeit übergegangen *), so wechselt man die Vorlage und fängt das über 220° Uebergehende besonders auf. Man erhält so das Butyl-Urethan als eine ölartige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glänzenden, fettig anzufühlenden krystallinischen Masse erstarrt. Es wird durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren gereinigt, und bildet dann perlmutterglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Krystallblättchen, die bei gelinder Wärme schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind. Die Zusammensetzung des Butyl-Urethans ist $C_{10}H_{11}NO_4$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	51,09	51,28
Wasserstoff	9,18	9,40
Stickstoff	—	11,96
Sauerstoff	—	27,36
		100,00.

Zur Analyse des molybdänsauren Bleioxyds und dessen Anwendung als Reagens auf Phosphorsäure; von Dr. *Wilh. Wicke.*

Die folgende Methode, das Gelbbleierz (molybdänsaures Bleioxyd) zu zersetzen, hat sich als zweckmäfsig bewährt und es möchte kaum eine der anderen eine so grofse Ausbeute an Schwefelmolybdän, resp. Molybdänsäure liefern.

*) Dieser Theil des Destillats enthält kohlensaures Butyl, das durch nochmalige Rectification und Aufsammeln des zwischen 180 und 190° Uebergehenden für sich erhalten werden kann. Die letztere Substanz ergab 61,53 pC. Kohlenstoff und 10,65 pC. Wasserstoff, während sich nach der Formel $C_{18}H_{18}O_6$ 62,09 pC. Kohlenstoff und 10,34 pC. Wasserstoff berechnen.

Das fein gepulverte Mineral wird mit concentrirtem Ammoniak — ungefähr dreimal so viel — übergossen und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, bis eine dunkelbraunrothe Färbung der Lösung entstanden ist. Man hat jetzt eine Verbindung von Schwefelammonium - Schwefelmolybdän. Am Boden liegt ein schwarzes krystallinisches Pulver und aufserdem ein grünes Salz, das sich, aus der Flüssigkeit herausgenommen, in dunkelgrünen, fast durchsichtigen Prismen darstellt. Ohne Zweifel ist es das, dem $KaS, MoS^3 + 4 HO$ analog zusammengesetzte Sulfosalz. Ich würde seine Zusammensetzung bestimmt haben, wenn es nicht so leicht veränderlich wäre. Man kann die Krystalle nicht so rasch trocknen, dafs sie nicht ihre Farbe verlieren und dem Papier braune Flecke ertheilen. Sie lösen sich leicht in Wasser mit jener intensiv rothbraunen Farbe auf.

Spült man das eben erwähnte schwarze Metallpulver mit Wasser ab und behandelt dasselbe noch einmal mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, so findet eine vollständige Zersetzung des Gelbbleierzes statt.

Versetzt man die, wenigstens mit der doppelten Menge Wasser verdünnte Lösung mit Salzsäure, so fällt das Schwefelmolybdän als brauner flockiger Niederschlag heraus, woraus dann nach bekannter Methode reine Molybdänsäure dargestellt werden kann *).

Was das molybdänsaure Ammoniak betrifft, so kann statt seiner, als Reagens auf Phosphorsäure, eben so gut das molybdänsaure Bleioxyd benutzt werden. Man prüft es zuvor, ob es selbst frei von phosphorsauren Salzen, und fügt zu dem

*) Die Zersetzung des molybdänsauren Bleioxyds läfst sich auch auf die Weise leicht bewirken, dafs man das sehr fein geriebene Erz mit starker Natronlauge erhitzt und allmälig Schwefelblumen hinzufügt. Man bekommt dadurch alles Molybdän als Schwefelsalz in Lösung. *W.*

Ende Salzsäure, dann wenige Tropfen Ammoniak hinzu und erwärmt. Die Sorten, welche ich auf diese Beimengung prüfte, zeigten sich frei davon; das molybdänsaure Bleioxyd konnte defshalb unmittelbar als Reagens benutzt werden. Man bedarf vom molybdänsauren Bleioxyd nur sehr wenig, defsgleichen nur wenig Ammoniak, mufs aber einen Ueberschufs von Salzsäure nehmen. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit mit diesem Gemisch gekocht, giebt bei Anwesenheit der ersteren nach wenig Augenblicken den characteristisch-gelben Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammoniak. Mit Schwefelsäure entsteht er ebenfalls, nicht aber, oder nur sehr langsam mit Salpetersäure. Am meisten empfiehlt sich Salzsäure; auch defshalb, weil das entstandene Chlorblei gelöst bleibt und das gelbe Salz sich aus einer klaren Flüssigkeit abscheidet.

Ist eine Flüssigkeit, die Schwefelwasserstoff enthält, auf Phosphorsäure zu prüfen, so zerstöre man zuvor dasselbe durch Kochen mit Königswasser. Es würde sonst ein Theil der Molybdänsäure reducirt und eine blaugefärbte Flüssigkeit (molybdänsaures Molybdänoxyd) erhalten werden.

Aschenanalyse von Hechtschuppen;

von *Demselben.*

Die Fischschuppen geben in der Hitze eine tiefschwarze, glänzende Kohle, die nur schwer zu Asche verbrennt. Diese zeigt noch ganz die ursprüngliche Form der Schuppen, gerade so wie bei den Knochen. Die qualitative Analyse hatte dieselben Bestandtheile wie bei der Knochenerde ergeben, und wurde defshalb die quantitative Untersuchung nach der von Wöhler angegebenen Methode ausgeführt *). Schwefelsaure Salze, die v. Bibra in den Knochen der Amphibien und Fische in nicht geringer Menge auffand, konnten in den Fischschuppen nicht nachgewiesen werden. Jedenfalls enthalten die Fischschuppen auch Fluor, wie die qualitative Untersuchung ergeben hat. Das auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel sich entwickelnde Gas hatte nach 24 Stunden deutlich Glas geätzt. Ein Versuch aber, der zur quantitativen Bestimmung des Fluors angestellt wurde, scheiterte an der zu geringen Menge desselben. Kieselerde, die in den Knochen, freilich nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, scheint in den Fischschuppen zu fehlen. Verschiedene Versuche, die zu ihrer Auffindung angestellt wurden, gaben negative Resultate.

Die chemische Constitution der Fischschuppen ist folgende:

*) Practische Uebungen in der chem. Analyse von F. Wöhler.

Phosphorsaurer Kalk . . .	34,074
Kohlensaurer Kalk . . .	3,777
Kohlensaure Magnesia . .	1,060
Phosphorsaure Magnesia . .	0,557
Mineralbestandtheile . . .	39,468
Knorpelsubstanz (Chondrin)	60,532
	100,000.

Die Analyse ist von Hrn. Brummerstädt ausgeführt.

Zur Vergleichung will ich noch die Analyse einer Knochenasche beifügen, die aus Lehmann's Handbuch der physiologischen Chemie (2. Aufl. Bd. III, S. 17) entlehnt ist.

Phosphorsaurer Kalk . . .	57
Kohlensaurer Kalk	8
Phosphorsaure Magnesia . .	1
Fluorcalcium	1
	67
Knorpelsubstanz	33
	100.

Analyse der Eischale vom Alligator sclerops Schn. (Brillen-Kaiman);

von *Demselben.*

Das Ei vom südamerikanischen Kaiman ist 2 bis 3 Zoll lang, der Querdurchmesser mag 1¼ bis 2 Zoll betragen. Es ist ausgezeichnet durch seine glatte porcellanartige Schale, die rein weifs ist und einen matten Glanz hat. Der Form nach ist es ganz oval, so dafs man nicht wie beim Hühnerei ein dickes und ein spitzes Ende unterscheiden kann. Das Junge in dem Ei war bereits vollständig ausgebildet. Es war in einer ziemlich dicken, lederartigen, zähen Haut eingeschlossen und aufserdem noch die innere Fläche der Schale mit einer freilich viel dünneren Haut ausgekleidet. Diese liefs sich wohl in einzelnen Lamellen abziehen, aber nicht gut vollständig entfernen.

Die Analyse ist ebenfalls von Hrn. Brummerstädt gemacht worden.

Kohlensaurer Kalk	91,10
Kohlensaure Magnesia . . .	2,33
Phosphorsaure Erden . . .	0,54
Organische Substanzen . .	5,09
Wasser	1,36
	100,42.

Ausgegeben den 20. September 1855.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band XCVI.

Leipzig und Heidelberg.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

1855.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band XX.

Leipzig und Heidelberg.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

1 8 5 5.

Inhaltsanzeige des XCVI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVI. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen;

von *Hermann Kopp*.

§ 1. — Für einige physikalische Eigenschaften sind bestimmte Beziehungen zu der chemischen Zusammensetzung oder zu einer chemischen Eigenschaft (dem Aequivalentgewicht z. B.) aufser Zweifel gesetzt, und wenn die chemische Zusammensetzung bekannt ist, ist eine Schlufsfolgerung in Hinsicht auf eine dieser physikalischen Eigenschaften in quantitativer Beziehung zulässig, und das so gefundene theoretische Resultat läfst sich mit dem empirisch gefundenen vergleichen und dient diesem in einem gewissen Grade zur Controle. Solche Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung sind nachgewiesen für die Dichtigkeit im gas- oder dampfförmigen Zustand, für die specifische Wärme im festen Zustand, für die Krystallform; es sind in den letzten achtzehn Jahren wiederholt Versuche gemacht worden, solche Beziehungen auch nachzuweisen für das specifische Gewicht im festen und im flüssigen Zustand und für den Siedepunkt. Es scheint mir angemessen, die Kenntnifs der Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften von der stöchiometrischen Zusammensetzung mit einem besonderen Namen zu bezeichnen, und

hinlänglich viel in dieser Beziehung schon bekannt zu sein, dafs man von einer *Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften* sprechen dürfe. Die vorliegende Abhandlung enthält einige Beiträge zu diesem Theil des Wissens; namentlich hinsichtlich der Beziehungen, welche bei Flüssigkeiten, und vorzugsweise bei organischen Verbindungen, zwischen der chemischen Zusammensetzung einerseits und dem Siedepunkt und dem spec. Gewicht andererseits stattfinden. Ich will in dem ersten Theile dieser Abhandlung die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten besprechen; in dem zweiten Theil die auf das spec. Gewicht bezüglichen Regelmäfsigkeiten bei flüssigen Verbindungen, in deren Zusammensetzung aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff kein anderes Element eingeht; in dem dritten Theil die auf das spec. Gewicht bezüglichen Regelmäfsigkeiten bei schwefel-, chlor-, brom- und jodhaltigen Flüssigkeiten, und hier einige Betrachtungen über die spec. Volume der Flüssigkeiten im Allgemeinen zufügen.

I. Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten organischer Verbindungen.

§ 2. — Ich habe 1841 (diese Annalen Bd. XLI, S. 79 u. 169) aus der Vergleichung einer gröfseren Anzahl von Siedepunktsbeobachtungen die Folgerung abgeleitet, gleicher Differenz in der Zusammensetzung entspreche bei analogen Substanzen in der Regel gleiche Differenz in den Siedepunkten. Ich habe, als die Existenz einer solchen Regelmäfsigkeit bestritten wurde (in H. Schröder's Schrift über die Molecularvolume der chemischen Verbindungen, 1843), weitere Beweise dafür beigebracht, und namentlich 1844 (diese Annalen Bd. L, S. 128 ff.), noch ehe der Begriff der Reihen homologer Körper durch Gerhardt aufgestellt worden war, dargethan, dafs ganze Reihen von analogen Substanzen, deren Formeln um C_2H_2 oder ein Vielfaches davon verschieden sind, Siedepunkte zeigen, welche

unter sich mindestens nahezu um 19° oder ein Vielfaches davon differiren, so dafs bei diesen analogen Substanzen der Zusammensetzungsdifferenz $x C_4H_2$ die Siedepunktsdifferenz $x \cdot 19°$ entspricht; ich suchte zu zeigen, dafs diese Siedepunktsdifferenzen um $x \cdot 19°$ bei Zusammensetzungsdifferenzen $x C_2H_2$ statthaben bei den verschiedensten Reihen, bei den Alkoholen, bei den von ihnen sich ableitenden Säuren, bei den aus diesen Alkoholen und diesen Säuren gebildeten Aetherarten, bei der Reihe ätherartiger Verbindungen der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure. Ich zeigte weiter nochmals, dafs auch bei Vergleichung correspondirender Glieder aus verschiedenen Reihen (der Säuren z. B. mit ihren Aethyl- oder Methylätherarten, oder der Alkohole mit den correspondirenden Säuren) sich für die gleiche Zusammensetzungsdifferenz oft nahezu dieselbe Siedepunktsdifferenz ergiebt.

Schröder selbst hatte (in seiner Schrift über die Siedhitze der chemischen Verbindungen, 1844) fast zu gleicher Zeit sich überzeugt, dafs allerdings bei der Vergleichung chemischer Verbindungen sehr oft bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz sich auch die gleiche Siedepunktsdifferenz zeigt, oder dafs die Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportionirt ist; er hat eine grofse Zahl von Beweisen dafür beigebracht und er hat gezeigt, dafs die gleiche Siedepunktsdifferenz namentlich dann hervortritt, wenn man die Formeln aller Verbindungen so geschrieben vergleicht, dafs sie einer Condensation auf 4 Volume Dampf entsprechen. Er glaubte indefs, der bei analogen Körpern am häufigsten vorkommenden Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 könne in verschiedenen Reihen eine verschieden grofse Siedepunktsdifferenz entsprechen; letztere ergebe sich z. B. bei Betrachtung der Säuren $C_nH_nO_4$ anders, als bei der Betrachtung der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$, und im Zusammenhang damit seien auch die Siedepunkte isomerer Aetherarten $C_nH_nO_4$ verschieden, und der

Siedepunkt könne zur Beurtheilung ihrer rationellen Constitution dienen und sei allgemein als das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung der näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu betrachten. Die Folgerungen, welche Schröder in letzterer Beziehung aufstellte, fanden indessen bei den Chemikern keinen Eingang. An die Fragen, ob der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 bei den Alkoholen $C_nH_{n+2}O_2$, den Säuren $C_nH_nO_4$ und den Aetherarten $C_nH_nO_4$ dieselbe Siedepunktsdifferenz entspreche und ob isomeren Aetherarten $C_nH_nO_4$ im Wesentlichen derselbe Siedepunkt zukomme, knüpfte sich eine lange Discussion und meinerseits experimentale Untersuchungen, deren Resultate mich dabei beharren liefsen, diese Fragen als bejahend entschieden anzusehen, während Schröder namentlich das letztere als noch nicht aufser Zweifel gesetzt betrachtete.

Die verschiedenen Versuche von Schröder, Gerhardt, Löwig u. a., den Einflufs der einzelnen Elemente auf den Siedepunkt auszumitteln, sind ohne wesentliches Resultat geblieben; ich verweise hinsichtlich der Betrachtung der Umstände, welche die Lösung dieses Problems als eine kaum zu hoffende erscheinen lassen, auf meine Kritik (in Poggendorff's Annalen Bd. LXXXI, S. 374) der zuletzt von Schröder in dieser Beziehung veröffentlichten Untersuchungen.

Dafs der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 bei analogen Substanzen überhaupt eine bestimmte, constante Siedepunktsdifferenz entspreche, wurde indessen noch mehrfach bezweifelt. J. Pierre, welcher viele Siedepunkte bestimmt hat, hat in dieser Beziehung Zweifel ausgesprochen (Thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris; Annuaire de chimie par Millon et Reiset, 1846), und auf Pierre's Angaben gestützt sprach W. A. Miller (Chem. Soc. Qu. J., I, 363) geradezu aus, jene Behauptung stehe mit den Thatsachen in Widerspruch. — Andererseits haben mehrere Chemiker

gelegentlich neue Fälle hervorgehoben, wo jene Regelmäfsigkeit sich zeigt, und in den Discussionen der letzten Jahre, ob einzelnen chemischen Verbindungen eine einfachere oder die verdoppelte Formel beizulegen sei, ist auch der Siedepunkt berücksichtigt worden und man suchte manchmal die Formeln so anzunehmen, dafs dann der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 eine Siedepunktsdifferenz um x . 19° ungefähr entspreche.

Eine Revision dieses Gegenstands scheint mir zeitgemäfs zu sein, und sie ist jetzt erleichtert, da gerade die letzten Jahre viele Bestimmungen von Siedepunkten gebracht haben. Es sind für eine gröfsere Zahl von hier zur Sprache kommenden Verbindungen Siedepunktsangaben bekannt geworden, und für dieselben Substanzen, für deren Siedepunkte schon früher Bestimmungen vorlagen, sind neue Beobachtungen angestellt worden. Der letztere Umstand setzt uns mehr noch, als es sonst der Fall war, in den Stand, darüber zu urtheilen, wie grofs die Differenzen verschiedener Beobachter für den Siedepunkt derselben Verbindung sind und welchen Grad der Zuverlässigkeit wir überhaupt den empirischen Bestimmungen des Siedepunkts beizulegen haben. Um ein Urtheil in der letzteren Beziehung zu erleichtern, theile ich hier für die zu vergleichenden Substanzen sämmtliche mir bekannte Siedepunktsangaben mit.

§ 3. — In der oben erwähnten Abhandlung von 1844 (diese Annalen L, 128 ff.) suchte ich Beweise beizubringen für die Siedepunktsregelmäfsigkeiten :

1) Eine im Vergleich zu dem Weingeist $C_4H_6O_2$ x C_2H_2 mehr oder weniger in ihrer Formel enthaltende Alkoholart $C_nH_{n+2}O_2$ siedet um x . 19° höher oder niedriger, als der Weingeist;

2) der Siedepunkt einer Säure $C_nH_nO_4$ liegt um 40° höher als der der entsprechenden Alkoholart $C_nH_{n+2}O_2$;

3) eine Aetherart $C_nH_nO_4$ siedet um 82° niedriger als die isomere Säure $C_nH_nO_4$.

Diese drei Sätze ergeben, wenn man von dem Siedepunkt des Weingeists = 78° ausgeht, folgende Tabelle der *theoretischen Siedepunkte* *) für eine grofse Anzahl Glieder aus denjenigen Reihen analoger Körper, die überhaupt am vollständigsten erforscht sind.

Alkohole	Theoret. Siedepunkt	*Säuren*	Theoret. Siedepunkt	*Aetherarten*	Theoret. Siedepunkt
$C_2H_4O_2$	59°	$C_2H_2O_4$	99°		
$C_4H_6O_2$	78	$C_4H_4O_4$	118	$C_4H_4O_4$	36°
$C_6H_8O_2$	97	$C_6H_6O_4$	137	$C_6H_6O_4$	55
$C_8H_{10}O_2$	116	$C_8H_8O_4$	156	$C_8H_8O_4$	74
$C_{10}H_{12}O_2$	135	$C_{10}H_{10}O_4$	175	$C_{10}H_{10}O_4$	93
$C_{12}H_{14}O_2$	154	$C_{12}H_{12}O_4$	194	$C_{12}H_{12}O_4$	112
$C_{14}H_{16}O_2$	173	$C_{14}H_{14}O_4$	213	$C_{14}H_{14}O_4$	131
$C_{16}H_{18}O_2$	192	$C_{16}H_{16}O_4$	232	$C_{16}H_{16}O_4$	150
$C_{18}H_{20}O_2$	211	$C_{18}H_{18}O_4$	251	$C_{18}H_{18}O_4$	169
$C_{20}H_{22}O_2$	230	$C_{20}H_{20}O_4$	270	$C_{20}H_{20}O_4$	188
$C_{22}H_{24}O_2$	249	$C_{22}H_{22}O_4$	289	$C_{22}H_{22}O_4$	207
$C_{24}H_{26}O_2$	268	$C_{24}H_{24}O_4$	308	$C_{24}H_{24}O_4$	226
$C_{26}H_{28}O_2$	287	$C_{26}H_{26}O_4$	327	$C_{26}H_{26}O_4$	245
$C_{28}H_{30}O_2$	306	$C_{28}H_{28}O_4$	346	$C_{28}H_{28}O_4$	264
$C_{30}H_{32}O_2$	325	$C_{30}H_{30}O_4$	365	$C_{30}H_{30}O_4$	283
$C_{32}H_{34}O_2$	344	$C_{32}H_{32}O_4$	384	$C_{32}H_{32}O_4$	302

Die in diese Zusammenstellung aufgenommenen Verbindungen sind nicht alle, aber doch grofsentheils, auf ihren Siedepunkt untersucht. Die folgende Vergleichung der theoretischen und der beobachteten **) Siedepunkte zeigt die

*) Von theoretischen Siedepunkten spreche ich hier nur in ähnlichem Sinn, wie man die nach einer Formel berechnete Zusammensetzung einer Verbindung die theoretische im Gegensatz zur unmittelbar empirisch gefundenen nennt. Eine eigentliche Theorie des Siedepunkts und der Siedepunktsregelmäfsigkeiten ist noch nicht gegeben.

**) Ich führe hier die Litteratur nur für diejenigen Autoritäten an, von welchen eine gröfsere Zahl von Beobachtungen vorliegt:
Andrews im London Chemical Society's Quarterly Journal I, 27.
Delffs im neuen Jahrbuch für practische Pharmacie I, 1.

Uebereinstimmung zwischen beiden, und diese ist im Allgemeinen der Art, dafs ich die Zahlen in den obigen drei Sätzen noch unverändert beibehalten kann, wie ich sie vor fast 12 Jahren bestimmte.

§ 4. *Holzgeist* $C_2H_4O_2$. Theoretischer Siedepunkt 59°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kane	60° bei 744mm B. St.		Kopp (1855)	64°,6-65°,2 bei 744mm B. St.	
Delffs	60 ,5	„ 748	Andrews	65,8	„ 767
Delffs	61 ,0	„ 754	Pierre	66,3	„ 759
Kopp (1847)	64 ,9	„ 744	Dumas u. Péligot	66,5	„ 761
Kopp (1845)	65 ,0	„ 752	Favre u. Silbermann	66,5	„ ?

Ueber die Ursachen, wefshalb so viele Beobachter für den Holzgeist einen zu hohen Siedepunkt fanden, vgl. diese Annalen XCIV, 280 ff.

Weingeist $C_4H_6O_2$. Theoretischer Siedepunkt 78°. — Beobachteter Siedepunkt :

Dumas u. Boullay	76° bei 745mm B. St.		Pierre	78°,3 bei 758mm B. St.	
Yelin	77 ,3	„ 722	Gay-Lussac	78 ,4	„ 760
Andrews	77 ,9	„ 760	Favre u. Silbermann	78 ,4	„ ?
Kopp (1847)	78 ,2	„ 743	Marchand	78 ,6	„ ?
Delffs	78 ,25	„ 759	Kopp (1845)	78 ,8	„ 752

Propylalkohol $C_6H_8O_2$. Theoretischer Siedepunkt 97°. — Beobachteter Siedepunkt :

Chancel 96° bei ? B. St.

Favre u. Silbermann nach einer Mittheilung Person's in den Comptes rendus XXIII, 524.

H. Kopp in diesen Annalen LV, 166 (1845); in Poggendorff's Annalen LXXII, 1 u. 223 (1847); in diesen Annalen XCIV, 257 u. XCV, 307 (1855).

J. Pierre in den Annales de chimie et de physique, 3. série, XV, 325; XIX, 193; XX, 5; XXI, 336; XXXI, 118; XXXIII, 199.

Dafs die für höhere Temperaturen oft erhebliche Fehlerquelle, dafs das Quecksilber in der Thermometerröhre nicht die Temperatur der siedenden Flüssigkeit hatte, vermieden oder durch Rechnung ausgeglichen wurde, ist bestimmt angegeben für die Beobachtungen von Delffs, von Pierre und für meine Angaben von 1847 u. 1855.

Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$. Theoretischer Siedepunkt 116°. — Beobachteter Siedepunkt :

Wurtz 109° bei ? B. St.

Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$. Theoretischer Siedepunkt 135°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kopp (1847)	130°,4 bei 742mm B. St.		Favre u. Silbermann	132° bei	? mm B. St.
Kopp (1855)	131 ,6 „ 743		Delffs	132 „	766
Pierre	131 ,8 „ 751		Kopp (1845)	133 „	751
Cahours	132 „ 760		Rieckher	134 „	?

Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$. Theoretischer Siedepunkt 154. — Beobachteter Siedepunkt :

Faget 148-154°.

Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$; theoretischer Siedepunkt 173°, und

Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$; theoretischer Siedepunkt 192°.

Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Ricinusöl entsteht eine Flüssigkeit, welche von Bouis zuerst fast gleichzeitig einmal als Oenanthylalkohol und einmal als Caprylalkohol beschrieben wurde. Die Resultate der Untersuchungen von Railton und von Wills sprachen dafür, dafs sie Oenanthylalkohol sei; die Resultate der Untersuchungen von Moschnin, Cahours und die letzten Angaben von Bouis sprechen dafür, dafs sie Caprylalkohol sei (Limpricht hält sie für Caprylaldehyd). Das Wahrscheinlichste ist, nach dem was jetzt über diese Sache vorliegt, dafs die fragliche Substanz Caprylalkohol ist. Die Unsicherheit hinsichtlich der Natur dieser Flüssigkeit, welche in chemischer Beziehung sich zeigte, findet sich indessen auch bezüglich des Siedepunkts wieder; der von den genannten Forschern beobachtete Siedepunkt, 178 bis 180°, liegt nämlich zwischen den theoretischen Siedepunkten des Oenanthylalkohols und des Caprylalkohols, einem jeden derselben ziemlich nahe kommend.

Für Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ von höherem Atomgewicht sind mir keine Siedepunktsbestimmungen bekannt; nur für das

Aethal $C_{32}H_{34}O_2$ geben Favre u. Silbermann an : „360° ?“ Diese ungefähre Angabe stimmt in einer für so hohe Temperaturen ganz befriedigenden Weise mit dem theoretischen Siedepunkt des Aethals, 344°.

§ 5. *Ameisensäure* $C_2H_2O_4$. Theoretischer Siedepunkt 99°. — Beobachteter Siedepunkt :

Liebig	98°,5 bei 753mm B. St.	Wurtz	100° bei ? mm B. St.
Bineau	100 „ ?	Kopp	105 ,4 „ 764
Favre u. Silbermann	100 „ ?		

Essigsäure $C_4H_4O_4$. Theoretischer Siedepunkt 118°. — Beobachteter Siedepunkt :

Mitscherlich	114° bei ? mm B. St.	Sébille-Auger	119° bei ? mm B. St.
Delffs	116 „ 754	Dumas	120 „ ?
Kopp	116 ,9 „ 750	Favre u. Silbermann	120 „ ?

Propionsäure $C_6H_6O_4$. Theoretischer Siedepunkt 137°.— Beobachteter Siedepunkt :

Dumas, Malaguti u. Leblanc gegen	140°
Kopp (bei 754,6mm B. St.)	141 ,6
Limpricht u. Uslar	142.

Buttersäure $C_8H_8O_4$. Theoretischer Siedepunkt 156°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kopp	156° bei 733mm B. St.	Pelouze u. Gélis gegen	164°
Delffs	156 „ 759	Favre u. Silbermann	164.
Pierre	163 „ 751		

Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 175°. — Beobachteter Siedepunkt :

Delffs	174°,5 bei 762mm B. St.	Favre u. Silbermann	175° bei ? mm B. St.
Personne gegen	175 „ ?	Kopp	175 ,8 „ 746,5
Dumas u. Stas	175 „ ?	Bonaparte	176 „ ?

Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 194°. — Beobachteter Siedepunkt :

Brazier u. Gossleth	198° constant
Fehling	202-209.

Oenanthylsäure $C_{14}H_{14}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 213°. Nach Tilley und nach Brazier u. Gossleth soll die Oenanthylsäure bei der Destillation für sich Zersetzung er-

leiden, und eine empirische Bestimmung des Siedepunkts wäre demnach für sie unmöglich. In Strecker's Lehrbuch der organischen Chemie wird indessen für sie der Siedepunkt 212° angegeben, welcher mit dem theoretischen fast übereinstimmt.

Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 232°. — Beobachteter Siedepunkt :

Fehling 236°.

Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 251°. — Beobachteter Siedepunkt :

Cahours 260°.

Für Säuren $C_nH_nO_4$ mit höherem Atomgewicht sind mir keine Beobachtungen der Siedepunkte bekannt.

§. 6. *Ameisensaures Methyl;* $C_4H_4O_4$. Theoretischer Siedepunkt 36°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kopp	32°,7 bei 741mm B. St.	
Andrews	32 ,9 „ 752	
Liebig	36-38 „ ?	

Essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl; $C_6H_6O_4$. Theoretischer Siedepunkt 55°. — Beobachtete Siedepunkte :

Essigs. Methyl :		Ameisens. Aethyl :	
Andrews	55° bei 762mm B. St.	Pierre	52°,9 bei 752mm B. St.
Kopp (1845)	55 ,7 „ 757	Delffs	53 „ 736
Kopp (1847)	55 ,9 „ 748	Liebig	53 ,4 „ 750
Löwig	56 ,2 „ 730	Marchand	54 „ ?
Dumas u. Péligot	58 „ 762	Andrews	54 ,3 „ 762
Pierre	59 ,5 „ 761	Kopp (1847)	54 ,7 „ 754
		Kopp (1845)	55 ,3 „ 750
		Döbereiner	56 „ 750
		Löwig	56 ,2 „ 730

Aufser der Uebereinstimmung der empirisch gefundenen Siedepunkte mit dem theoretischen ist hier auch die früher so hartnäckig bestrittene Thatsache zu beachten, dafs diesen isomeren Aetherarten gleicher Siedepunkt zukommt.

Propionsaures Methyl, essigsaures Aethyl und *ameisensaures Propyl;* $C_8H_8O_4$. Theoretischer Siedepunkt 74°. —

Beobachtungen des Siedepunkts liegen nur vor für das essigsaure Aethyl :

Thénard	71° bei 750mm B. St.		Delffs	74° bei 756mm B. St.	
Kopp	73,7 „ 745		Pierre	74,1 „ 766	
Dumas u. Boullay	74 „ 760		Marsson	78-78,5 „ ?	

Buttersaures Methyl, *propionsaures Aethyl*, *essigsaures Propyl* und *ameisensaures Butyl*; $C_{10}H_{10}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 93°. — Siedepunktsbeobachtungen sind bekannt für

Butters. Methyl :		Essigs. Propyl :	
Delffs	93° bei 744mm B. St.	Berthelot	ungefähr 90°
Favre u. Silbermann	93 „ ?	Ameisens. Butyl :	
Kopp (1847)	95,0 „ 736	Wurtz	gegen 100°
Kopp (1855)	95,1 „ 742	Propions. Aethyl :	
Pelouze u. Gélis gegen	102 „ ?	Kopp	95,8-98°,0
Pierre	102,1 „ 744	Limpricht u. Uslar	101°.

Valeriansaures Methyl, *buttersaures Aethyl*, *propionsaures Propyl*, *essigsaures Butyl* und *ameisensaures Amyl*; $C_{12}H_{12}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 112°. — Beobachtungen des Siedepunkts liegen vor für

Valerians. Methyl :		Butters. Aethyl :	
Kopp (1845)	114-115° bei 756mm B. St.	Lerch	110° bei ? mm B. St.
Kopp (1847)	115,6 „ 744	Pelouze u. Gélis	110 „ ?
		Delffs	113 „ ?
		Kopp	114,6 „ 756
		Pierre	119 „ 747
Ameisens. Amyl :		Essigs. Butyl :	
Delffs	114° bei 771mm B. St.	Wurtz	114°
Kopp	gegen 116.		

Auch diese Beobachtungen sind von Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage, ob diesen isomeren Aetherarten derselbe Siedepunkt zukommt.

Capronsaures Methyl, *valeriansaures Aethyl*, *buttersaures Propyl*, *propionsaures Butyl*, *essigsaures Amyl* und *ameisensaures Caproyl*; $C_{14}H_{14}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 131°. — Die beobachteten Siedepunkte sind :

Valerians. Aethyl :		Essigs. Amyl :		Butters. Propyl :	
Delffs	131°,5 bei 735mm B. St.	Cahours	125° bei ? mm B. St.	Berthelot	um 130°
Kopp	133,2 „ 754	Delffs	133 „ 760		
Otto	133,5 „ ?	Kopp (1845)	133,3 „ 749		
Berthelot	133-134 „ ?	Kopp (1855)	137,6 „ 746		

Fehling's Angabe für den Siedepunkt des hierhergehörigen capronsauren Methyls, 150°, scheint unrichtig zu sein (vgl. S. 13).

Oenanthylsaures Methyl, capronsaures Aethyl, valeriansaures Propyl, buttersaures Butyl, propionsaures Amyl, essigsaures Caproyl und *ameisensaures Oenanthyl;* $C_{16}H_{16}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 150°. — Nur für wenige dieser Aetherarten liegen Siedepunktsangaben, zum Theil sehr widersprechende, vor.

Capron**s**. Aethyl :		Propion**s**. Amyl :
Lerch	120°	Wrightson ungefähr 155°.
Fehling	162	

Caprylsaures Methyl, önanthylsaures Aethyl, capronsaures Propyl, valeriansaures Butyl, buttersaures Amyl, propionsaures Caproyl, essigsaures Oenanthyl und *ameisensaures Capryl;* $C_{18}H_{18}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 169°.

Die Siedepunktsbeobachtungen für Aetherarten, welche hierher gehören, sind nur wenig zahlreich und sehr unsicher. Williamson erhielt durch Einwirkung von salzsaurem Gas auf eine weingeistige Lösung von Oenanthol eine bei 187 bis 192° siedende Flüssigkeit von der procentischen Zusammensetzung des önanthylsauren Aethyls, ohne dafs übrigens die Identität mit demselben weiter constatirt oder die Bildung der letzteren Verbindung ganz aufgeklärt worden wäre. Etwas besser stimmt mit dem theoretischen Siedepunkt der von Delffs für buttersaures Amyl gefundene, 173 bis 176°; Delffs selbst erklärt indefs, dafs diese Bestimmung der Bestätigung bedürfe.

Pelargonsaures Methyl, caprylsaures Aethyl, önanthylsaures Propyl, capronsaures Butyl, valeriansaures Amyl, buttersaures Caproyl, propionsaures Oenanthyl, essigsaures Capryl und *ameisensaures Pelargonyl;* $C_{20}H_{20}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 188°. — Beobachtete Siedepunkte sind :

	Valerians. Amyl :		Essigs. Capryl :
Kopp	187°,8 bis 188,3 bei 730^{mm} B. St.	Bouis	193°
Balard	196° ungefähr.		

Weniger gut stimmt mit dem theoretischen Siedepunkt Fehling's Angabe 214° für das caprylsaure Aethyl. Diese Verbindung und die S. 12 erwähnten, capronsaures Methyl und capronsaures Aethyl, waren von Fehling mit Säuren dargestellt, welche er aus dem Cocosnufsöl erhalten hatte. Spätere Versuche, besonders die von Görgey, haben gezeigt, dafs in diesem Fett auch Säuren von höherem Atomgewicht, namentlich Caprinsäure und Laurostearinsäure, enthalten sind, und es ist bekannt, wie schwierig die Trennung dieser Säuren bis auf die neueste Zeit ist. Es ist wahrscheinlich, dafs die von Fehling gefundenen höheren Siedepunkte auf einer Beimischung der entsprechenden Verbindungen dieser Säuren von höherem Atomgewicht beruhen.

Caprinsaures Methyl, *pelargonsaures Aethyl*, *caprylsaures Propyl*, *önanthylsaures Butyl*, *capronsaures Amyl*, *valériansaures Caproyl*, *buttersaures Oenanthyl*, *propionsaures Capryl*, *essigsaures Pelargonyl* und *ameisensaures Caprinyl;* $C_{22}H_{22}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 207°. — Nur wenige Beobachtungen sind für diese schon sehr hoch siedenden Aetherarten bekannt.

	Pelargons. Aethyl :		Caprons. Amyl :
Cahours	216-218°	Brazier u. Gossleth	211°.
Delffs	224.		

Es ist mir nur Eine Aetherart $C_nH_nO_4$ von noch höherem Atomgewicht bekannt, deren Siedepunkt untersucht wurde. Diefs ist das *laurostearinsaure Aethyl* $C_{28}H_{28}O_4$. Der theoretische Siedepunkt ist hierfür 264°; Görgey beobachtete 264°, Delffs 269°.

Die theoretischen Siedepunkte, wie sie in der S. 6 stehenden Tabelle angegeben sind, bestätigen sich nach dem Vorstehenden bei der Vergleichung mit den beobachteten

sehr genügend; es bestätigt sich, dafs bei den Alkoholen $C_nH_{n+2}O_2$, den Säuren $C_nH_nO_4$, den Aetherarten $C_nH_nO_4$ gleicher Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Siedepunktsdifferenz entspricht, und dafs bei ihnen die Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional ist.

§ 7. — Für diese Verbindungen folgen aus dem hier Festgestellten noch andere, von mir schon früher ausgesprochene Sätze, als einfache Folgerungen, die keines weiteren Beweises bedürfen, wenn die theoretischen Siedepunkte als im Allgemeinen durch die Beobachtungen bestätigte nachgewiesen sind. Eine Methylätherart $C_nH_{n-1}(C_2H_3)O_4$ siedet um 63° niedriger, eine Aethylätherart $C_nH_{n-1}(C_4H_5)O_4$ um 44° niedriger, eine Amylätherart $C_nH_{n-1}(C_{10}H_{11})O_4$ um 13° höher, als die Säure $C_nH_nO_4$.

Die neueren Untersuchungen über die Bildung und die Constitution des gewöhnlichen Aethers lassen den letzteren als die Aethylätherart des Alkohols $C_4H_6O_2$ betrachten, nämlich als $C_4H_5(C_4H_5)O_2$. Der Siedepunkt des Aethers entspricht dieser Betrachtungsweise; er liegt in der That um 44° niedriger als der des Alkohols (über die Siedepunkte der Aetherarten $C_nH_{n+2}O_2$ vgl. indessen S. 28). Von 78°, als dem Siedepunkt des Alkohols ausgehend, findet man 34° als den theoretischen Siedepunkt für den *Aether* $C_8H_{10}O_2$, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Beobachteter Siedepunkt:

Dumas u. Boullay	34° bei 745mm B. St.	Pierre	35°,5 bei 756mm B. St.
Kopp	34 ,2 „ 742	Favre u. Silberm.	35 ,6 „ ?
Andrews	34 ,9 „ 752	Gay-Lussac	35 ,7 „ 760
Delffs	35 „ 766		

§ 8. — An die Benzoësäureverbindungen hat sich in der letzten Zeit durch Cannizzaro's Untersuchungen noch eine Reihe Verbindungen angeschlossen, die von dem der Benzoësäure entsprechenden Alkohol, dem Benzylalkohol, sich ableiten. Vergleicht man alle diese Verbindungen mit den

entsprechenden, in der S. 6 stehenden Tabelle aufgeführten, so ergiebt sich, dafs die Benzoësäure- und Benzyl-Verbindungen im Allgemeinen um 154° höher sieden als die entsprechenden ameisensauren und Methyl-Verbindungen, um 135° höher als die entsprechenden essigsauren und Aethyl-Verbindungen, um 78° höher als die entsprechenden valeriansauren und Amyl-Verbindungen, u. s. f. Die theoretischen Siedepunkte der benzoësauren und Benzyl-Verbindungen berechnen sich hiernach z. B. aus denen der valeriansauren und Amyl-Verbindungen :

Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	175°	Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	253°
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	112	Benzoës. Methyl	$C_{16}H_8O_4$	190
Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	131	Benzoës. Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	209
Valerians. Amyl	$C_{20}H_{20}O_4$	188	Benzoës. Amyl	$C_{24}H_{16}O_4$	266
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	135	Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$	213
Essigs. Amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	131	Essigs. Benzyl	$C_{18}H_{10}O_4$	209
Benzoës. Amyl	$C_{24}H_{16}O_4$	266	Benzoës. Benzyl	$C_{28}H_{12}O_4$	344

Die Uebereinstimmung zwischen den theoretischen Siedepunkten der letzteren Reihe von Verbindungen mit den beobachteten zeigt folgende Vergleichung.

Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$. Theoretischer Siedepunkt 253°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kopp 250°.

Die Autorität für die Angabe verschiedener Lehrbücher, dafs die Benzoësäure bei 239° in das Kochen komme, ist mir nicht bekannt.

Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$. Theoretischer Siedepunkt 213°. — Beobachteter Siedepunkt :

Cannizzaro	204°	bei	? mm B. St.
Kopp	206,5	»	751

Benzoësaures Methyl $C_{16}H_8O_4$. Theoretischer Siedepunkt 190°. — Beobachteter Siedepunkt :

Dumas u. Péligot	198°,5	bei	761mm B. St.
Kopp	199,2	»	746

Benzoësaures Aethyl und *essigsaures Benzyl* $C_{18}H_{10}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 209°. — Beobachtete Siedepunkte :

Benzoës. Aethyl :			Essigs. Benzyl :	
Delffs	207° bei 745mm B. St.		Cannizzaro	210°
Dumas u. Boullay	209 „ ?			
Kopp	212,9 „ 746			

Benzoësaures Amyl $C_{24}H_{16}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 266°. — Beobachteter Siedepunkt :

Rieckher	252-254°
Kopp	260,7 bei 746mm B. St.

Benzoësaures Benzyl $C_{28}H_{12}O_4$. Theoretischer Siedepunkt 344°. — Beobachteter Siedepunkt :

Cannizzaro 345°.

Einen anderen Ausgangspunkt zur Vergleichung von Verbindungen der Benzoësäurereihe mit Verbindungen aus der s. g. Reihe der fetten Säuren scheint Cannizzaro's Beobachtung für den Siedepunkt des Benzyläthers $C_{28}H_{14}O_2$ zu 310 bis 315° abzugeben. Essigsaures Aethyl $C_8H_8O_4$ (Siedep. 74°) und Aethyläther $C_8H_{10}O_2$ (34°) haben dieselbe Zusammensetzungsdifferenz und fast genau dieselbe Siedepunktsdifferenz, wie benzoësaures Benzyl $C_{28}H_{12}O_4$ (344°) und Benzyläther $C_{28}H_{14}O_2$ (310-315°). — Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$ hat denselben Siedepunkt (55°) wie essigsaures Methyl $C_6H_6O_4$; Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$ hat denselben Siedepunkt (195° Malaguti, 196° Cahours, 198° Kopp) wie das dieselbe Zusammensetzungsdifferenz zeigende benzoësaure Methyl $C_{16}H_8O_4$ (198° Dumas u. Péligot; 199° Kopp). — Ueber den Siedepunkt des Benzoylwasserstoffs (Bittermandelöls) vgl. S. 18.

§ 9. — Das Verhalten des Phenols liefs es schon längere Zeit als eine alkoholartige Verbindung, als Phenylalkohol, betrachten; in neuerer Zeit sind auch ätherartige Verbindungen des Phenyls dargestellt worden. Die Phenylverbindungen enthalten in ihrer Formel C_2H_2 weniger, als die entsprechenden Benzylverbindungen; zieht man von den Siedepunkten der letzteren, wie sie eben als theoretische angegeben wurden,

19° ab, so erhält man Zahlen, welche mit den für die Siedepunkte der Phenylverbindungen beobachteten sehr nahe übereinstimmen.

		Theoretischer	Beobachteter Siedepunkt
Phenylalkohol	$C_{12}H_6O_2$	194°	Scrugham 184; Laurent 187-188; Kopp 188°
Essigs. Phenyl	$C_{16}H_8O_4$	190	Scrugham 188.

Runge's Angabe 197°,5 für den Siedepunkt seiner Carbolsäure kommt dem theoretischen Resultat noch näher. Bei allen diesen Angaben, aufser der von mir, ist die Correction für die niedrigere Temperatur des Quecksilbers in der Thermometerröhre nicht angebracht; dieselbe betrug bei meiner Bestimmung 4°.

Bei solchen Uebereinstimmungen ist es auch mehr als nur Zufall, dafs die Siedepunkte des essigsauren Phenyls (190° Scrugham) und des Jodphenyls (190° Scrugham) eben so nahe mit einander übereinstimmen, wie die Siedepunkte des essigsauren Aethyls (74°; vgl. S. 10 f.) und des Jodäthyls (70° Pierre; 72° Frankland); dafs ferner die Differenz der Siedepunkte von Jodphenyl (190° Scrugham) und Jodäthyl (70° Pierre; 72° Frankland) fast genau so grofs ist, wie die der Siedepunkte von Chlorphenyl (136° Scrugham) und Chloräthyl (11° Pierre; 12° Thénard).

§ 10. — Die nach dem Vorstehenden in so vielen Fällen bestätigt gefundenen Regelmäfsigkeiten, dafs der Siedepunkt eines s. g. Säurehydrats um 44° höher liegt, als der des entsprechenden Aethyläthers, um 63° höher, als der des entsprechenden Methyläthers, um 40° höher, als der des entsprechenden Alkohols, finden sich auch bei der Zimmtsäure und ihren Verbindungen wieder. Gehen wir hier von dem zimmtsauren Aethyl — als der Verbindung, für welche die meisten und übereinstimmendsten Beobachtungen des Siedepunkts vorliegen — aus, so ergiebt sich folgende Uebereinstimmung zwischen den berechneten (theoretischen) und den beobachteten Siedepunkten.

		Theoretischer	Beobachteter Siedepunkt
Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$	304°	Dumas u. Péligot 293°; E. Kopp 300-304°
Zimmts. Methyl	$C_{20}H_{10}O_4$	241	E. Kopp 241°
Zimmts. Aethyl	$C_{22}H_{12}O_4$	260	Marchand 260°; Hofmann u. Blyth 260°; E. Kopp 262°; H. Kopp 266°
Styron	$C_{18}H_{10}O_2$	264	J. Wolff 250°; E. Kopp 254°.

Ueber den, in den Regelmäfsigkeiten sich ebenso anschliefsenden Siedepunkt des Cinnamylwasserstoffs $C_{18}H_8O_2$ vgl. die Anmerkung zu dieser Seite.

§ 11. — Es sind von mehreren Chemikern bereits Gründe dafür geltend gemacht worden, dafs unter der Bezeichnung Aldehyde jetzt noch mehrere Gruppen von Verbindungen, deren Glieder isomer sind, zusammengeworfen werden. Den Siedepunkten nach stehen in derselben Beziehung zu der zugehörigen Säure oder Alkoholart*) das Valeraldehyd und das Bittermandelöl, welchem letzteren sich das Cuminol anreiht. Den Siedepunkt des *Bittermandelöls* $C_{14}H_6O_2$ setze ich = 179°.

Beobachteter Siedepunkt :

Kopp	179°,1 bei 751mm B. St.
Angabe mehrerer Lehrbücher	180 » ?

Für das *Valeraldehyd* $C_{10}H_{10}O_2$ berechnet sich der theoretische Siedepunkt nach der im § 8 festgestellten Regelmäfsigkeit zu 179 — 78 = 101°. — Beobachteter Siedepunkt :

Personne	etwa 90°	Parkinson	96-97°
Kopp	92,8 bei 740mm B. St.	Limpricht	97
Gaultier de Claubry	96	Chancel	wenig über 100.

*) Das Valeraldehyd und das Bittermandelöl sieden um 74° niedriger, als die entsprechenden Säuren (Valeriansäure und Benzoësäure). Auch der Cinnamylwasserstoff $C_{18}H_8O_2$ scheint um 74° niedriger zu sieden, als die Zimmtsäure. Aus dem Siedepunkt der letzteren (304) berechnet sich für den ersteren der Siedepunkt 230°; für das, hauptsächlich aus Cinnamylwasserstoff bestehende Zimmtöl wird der Siedepunkt 220-225° angegeben.

Für das *Cuminol* $C_{20}H_{12}O_2$ berechnet sich nach der in § 3 ff. bestätigt gefundenen Gesetzmäfsigkeit, dafs dem Mehrgehalt an x C_2H_2 häufig eine Erhöhung des Siedepunkts um x . 19° entspricht, aus dem Siedepunkt des Bittermandelöls $C_{14}H_6O_2$ der theoretische Siedepunkt 179 + 3 . 19 = 236°. — Beobachteter Siedepunkt:

Gerhardt u. Cahours	220°
Kopp	236,6 bei 748mm B. St.

§ 12. — Bei den Köpern, welche im Vorstehenden betrachtet wurden, differiren die beobachteten Siedepunkte im Allgemeinen von den theoretischen nicht mehr, als die Unsicherheit der Beobachtungen selbst beträgt; man kann für sie den theoretischen Siedepunkt als den richtigen betrachten, ohne dafs der Vorwurf gegründet wäre, man nehme Zahlen als die richtigen an, welche durch die Beobachtung widerlegt werden.

Innerhalb dieser Gruppen kann, wenn die empirische Zusammensetzung einer Verbindung ermittelt ist, der Siedepunkt wirklich als ein Mittel benutzt werden, den chemischen Character der Verbindung feststellen zu helfen. Der Siedepunkt giebt z. B. einen sehr bestimmten Anhaltspunkt ab zur Entscheidung, ob eine Verbindung $C_nH_{n+2}O_2$ als eine Aetherart oder als eine Alkoholart zu betrachten sei (Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$ siedet bei ungefähr 116°, gewöhnlicher Aether $C_8H_{10}O_2$ bei 34°). Dafs einem neutralen, durch Einwirkung oxydirender Mittel auf Amylalkohol entstandenen Körper, dessen procentische Zusammensetzung den Formeln $C_{10}H_{10}O_2$ oder $C_{20}H_{20}O_4$ entspricht, die letztere Formel zukommt, und dafs er als valeriansaures Amyl, nicht als Valeraldehyd zu betrachten ist, läfst sich mit Sicherheit sagen, wenn man weifs, dafs dieser Körper gegen 190° siedet *). Der Siedepunkt

*) Dumas u. Stas betrachteten zuerst das valerians. Amyl $C_{20}H_{20}O_4$ als Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$.

spricht eben so bestimmt, wie die Dampfdichte u. a., gegen den Versuch, das bei 179° siedende Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ als benzoësaures Benzyl $C_{28}H_{12}O_4$ zu betrachten *), denn der Siedepunkt der letzteren Verbindung mufs viel höher liegen. Wenn man auch sich gegen die früher von einer andern Seite versuchte Anschauungsweise erklären mufs, wonach der Siedepunkt das wesentlichste Hülfsmittel abgeben sollte, die Componenten (näheren Bestandtheile) der chemischen Verbindungen zu erkennen, kann doch kaum ein Zweifel darüber sein, dafs dem Siedepunkt wirklich in einzelnen Fällen einiges Stimmrecht darüber zuzugestehen ist, welcher Klasse von Verbindungen eine Substanz von zweifelhaftem Character zuzuzählen ist. (Vgl. auch S. 27.)

§ 13. — Ich habe in dem Vorhergehenden vorzugsweise solche Verbindungen betrachtet, deren Siedepunkte festzustellen mir für die Discussion der specifischen Volume flüssiger Verbindungen wichtig war; denn zur Vergleichung der spec. Volume müssen diese für die Siedepunkte berechnet werden. Die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten, die Beziehungen zwischen dieser Eigenschaft und der chemischen Zusammensetzung sind aber nicht auf die (schon eine sehr grofse Anzahl einzelner Substanzen einschliefsenden) Gruppen von Verbindungen beschränkt, welche in dem Vorstehenden besprochen wurden; sie zeigen sich viel allgemeiner. Ich will hier, zur Vervollständigung schon früher in dieser Beziehung beigebrachter Beweise, noch einige Gruppen von Verbindungen anführen, wo sich solche Regelmäfsigkeiten zeigen, doch vorzugsweise solche, welche eine gröfsere Zahl von Gliedern bieten, oder an welche sich Betrachtungen darüber anknüpfen, wo solche Regelmäfsigkeiten weniger deutlich hervortreten.

---

*) Dieser Versuch war von List u. Limpricht gemacht worden.

Die am häufigsten sich zeigende und am sichersten nachgewiesene Regelmäfsigkeit in dieser Beziehung ist, dafs in der Regel bei chemisch analogen Substanzen der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 eine Siedepunktsdifferenz von 19° entspricht. Wir sahen dieses bestätigt bei Alkoholarten, bei Säuren, bei den Aetherarten der Säuren $C_nH_nO_4$ und den Aetherarten der Benzoësäure, bei aldehydartigen Verbindungen (Bittermandelöl und Cuminol) u. a. Diese Regelmäfsigkeit zeigt sich auch bei Aetherarten noch anderer Säuren; z. B.

C_2H_2	$C_{16}H_7NO_8$ Nitrobenzoës. Methyl :		Chancel 279°	19
	$C_{18}H_9NO_8$ Nitrobenzoës. Aethyl :	E. Kopp 296;	Chancel 298	
C_2H_2	$C_8H_8O_2S_4$ Xanthons. Methyl :		Chancel 179°	21.
	$C_{10}H_{10}O_2S_4$ Xanthons. Aethyl :		Debus 200	

Sie zeigt sich auch bei den Aetherarten unorganischer Säuren, z. B. den Aetherarten der Salpetersäure, deren Reihe erst in der letzten Zeit vervollständigt worden ist (die Berechnung geht von dem für salpetersaures Methyl beobachteten Siedepunkt aus):

		berechneter	beobachteter Siedep.
Salpeters. Methyl	$C_2H_3NO_6$	66°	66° Dumas u. Péligot
Salpeters. Aethyl	$C_4H_5NO_6$	85	85 Millon
Salpeters. Propyl	$C_6H_7NO_6$	104	?
Salpeters. Butyl	$C_8H_9NO_6$	123	gegen 130 Wurtz
Salpeters. Amyl	$C_{10}H_{11}NO_6$	142	137 Rieckher; 148 Hofmann.

Auch bei den Verbindungen von Cyan mit Alkoholradicalen (den s. g. Nitrylen) scheint diese Siedepunktsdifferenz 19° für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 statt zu haben; wenigstens berechnen sich nach ihr, von der Beobachtung für das Cyanamyl ausgehend, für diese Verbindungen Siedepunkte, die den beobachteten ziemlich nahe kommen (die Differenzen sind allerdings mitunter nicht unbedeutend, aber in wechselndem Sinne auftretend):

		Siedepunkt	
		beobachtet	berechnet
Cyanmethyl	C_4H_3N	Dumas 77°	70°
Cyanäthyl	C_6H_5N	Frankland u. Kolbe 80; Pelouze 82	89
Cyanpropyl	C_8H_7N	Dumas, Malaguti u. Leblanc 118,5	108
Cyanbutyl	$C_{10}H_9N$	Schlieper 125; Guckelberger 125-128	127
Cyanamyl	$C_{12}H_{11}N$	Frankland u. Kolbe 146	146

Dieselbe Siedepunktsdifferenz, 19°, für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 zeigt sich auch bei folgenden Chlorverbindungen :

$2\ C_2H_2 = C_4H_4$ { $C_4H_3O_2Cl$ Chloracetyl : Gerhardt 55; Kopp 55-56° / $C_8H_7O_2Cl$ Chlorbutyryl: Gerhardt 95 } 39 = 2 . 19,5

(Diese Chlorverbindungen sieden um etwa 62° niedriger als die entsprechenden Säuren; nahezu dasselbe zeigt sich bei der Vergleichung des Chlorbenzoyls mit der Benzoësäure, vgl. S. 15 u. 16).

C_2H_2 { $C_4H_4Cl_2$ Chlorelayl : Dumas 85-86; Pierre 85° / $C_6H_6Cl_2$ Chlorpropylen: Reynolds 100-103; Cahours 104 } 19

C_2H_2 { $C_8H_8Cl_2$ Chlorbutylen : Kopp 122; Kolbe 123 } 19.

Diesen letzteren Verbindungen scheint sich dem Siedepunkt nach die von Wurtz durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Amyl erhaltene Verbindung $C_{20}H_{20}Cl_2$ anzuschliefsen, deren Siedepunkt sich zu 237° berechnet. Wurtz fand in dem bei 210 bis 215° Ueberdestillirenden 58,3 pC. C und 10,6 pC. H, in dem bei 215 bis 220° Ueberdestillirenden 57,0 pC. C und 9,8 pC. H, wonach der Siedepunkt der reinen, 56,9 pC. C und 9,5 pC. H enthaltenden Verbindung wohl gegen 230° liegen mag.

§ 14. — Bei der Vergleichung mancher Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung um $x . C_2H_2$ verschieden sind, findet man indefs eine andere Siedepunktsdifferenz als $x . 19°$. Solche Fälle erscheinen sogar, wenn man die Vergleichungen etwas oberflächlicher vornimmt, gar nicht selten; ihre Zahl verringert sich indessen wesentlich, wenn man berücksichtigt, dafs jene Abhängigkeit der Siedepunktsdifferenz von der Zusammensetzungsdifferenz nur bei Verbindungen von ganz ähnlicher chemischer Constitution (wirklich homologen Substanzen) anzunehmen ist.

Darüber zu entscheiden, welche Verbindungen gleich constituirt und in Beziehung auf die Siedepunktsregelmäfsigkeiten vergleichbar sind, giebt aber die Chemie selbst oft noch ungenügende Auskunft, oder neue Entdeckungen zeigen, wie bisher gehegte Ansichten über ähnliche Constitution bestimmter Körper unrichtig waren. — So gehören der allgemeinen Formel $C_nH_nO_2$ Aldehyde, Acetone und wahrscheinlich noch von diesen beiden Klassen verschiedene Verbindungen

an, und eine endgültige Sichtung der Verbindungen $C_nH_nO_2$ ist jetzt noch kaum möglich. — So ist das Anisol $C_{14}H_8O_2$ (Siedepunkt 152°) und mit ihm das Phenetol $C_{16}H_{10}O_2$ (Siedepunkt 172°) als homolog mit dem Phenol (Phenylhydrat) $C_{12}H_6O_2$ (Siedepunkt 184 bis 188°) betrachtet worden; es schien hier ein offenbarer Widerspruch gegen die Regel vorzuliegen, dafs bei homologen Verbindungen dem Mehrgehalt an C_2H_2 ein um 19° höher liegender Siedepunkt entspreche, da das Anisol $C_{14}H_8O_2$ niedriger siedet als das Phenol $C_{12}H_6O_2$. Aber bekanntlich ist in der neuesten Zeit die mit dem Phenol wirklich homologe, mit dem Anisol nur isomere und nicht identische Verbindung $C_{14}H_8O_2$, das Cresol oder Cresylhydrat, entdeckt worden, und der Siedepunkt des letzteren liegt bei 203°, mit jener Regel nahe übereinstimmend um 15 bis 19° höher, als der des Phenols; ebenso liegt der Siedepunkt des Phenetols mit der Regel nahe übereinstimmend um 20° höher, als der des mit ihm ohne Zweifel homologen Anisols. Anisol und Phenetol sind jetzt als in eine andere Reihe homologer Verbindungen, als Phenol und Cresol, gehörig nachgewiesen *). Ehe solche Berichtigungen vom rein

*) Anisol, Phenetol u. s. w., sodann Phenol, Cresylhydrat u. s. w. sind nicht die einzigen Reihen isomerer Verbindungen, welchen die Formel $C_nH_{n-6}O_2$ zukommt. Auch Benzylalkohol, Cuminalkohol u. s. w. haben diese Formel. Die Formel $C_{14}H_8O_2$ ist gemeinschaftlich für das Anisol, das Cresylhydrat und den Benzylalkohol. Den Siedepunkt des Benzylalkohols zu 213° angenommen, sollte der des Cuminalkohols $C_{20}H_{14}O_2$ um 3 . 19 = 57° höher liegen, also bei 270°. Kraut's Beobachtung 243° scheint mir dieser theoretischen Bestimmung ziemlich nahe zu kommen, wenn man berücksichtigt, dafs die von ihm untersuchte Substanz von dem niedriger siedenden Cymol nur durch fractionirte Destillation gereinigt war, und dafs ohne Zweifel in seiner Angabe die für solche hohe Temperaturen sehr beträchtliche Correction für die niedrigere Temperatur des Quecksilbers in der Thermometerröhre nicht berücksichtigt wurde. Merkwürdig ist, dafs die Beobachtungen für Benzylalkohol und das so verschiedene Cresylhydrat, beide $C_{14}H_8O_2$, sehr nahe übereinstimmende Siedepunkte ergeben.

chemischen Standpunkt ausgeführt werden, scheinen sich die Gesetze der Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung nicht zu bestätigen; jene Berichtigungen lassen die scheinbaren Ausnahmen in letzterer Beziehung verschwinden.

§ 15. — Bei den flüchtigen organischen Basen ist mehrfach die Bemerkung gemacht worden, dafs hier für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 eine andere Siedepunktsdifferenz sich zeigt, als 19°. Diefs ist in der That sehr häufig der Fall, und zwar namentlich wenn (wie diefs gewöhnlich geschah) Basen von ungleicher chemischer Constitution verglichen werden. Die verschiedenen Basen, Amidbasen, Imidbasen und Nitrylbasen, haben ungleichartigen chemischen Character, und sind keineswegs unter einander vergleichbar. Die Formel $C_{10}H_{13}N$ gehört dem Amylamin, dem Propyläthylamin, dem Methyldiäthylamin an, aber von diesen drei Basen ist nur die erste z. B. mit dem Methylamin oder Aethylamin homolog. Für die drei genannten Basen ist keineswegs derselbe Siedepunkt zu erwarten, so wenig wie für Methyläther und Weingeist (beide $C_4H_6O_2$); wohl aber ist z. B. für Methylpropylamin und Diäthylamin, zwei isomere Basen von demselben chemischen Character (Imidbasen), derselbe Siedepunkt zu erwarten, so gut wie für propionsaures Methyl und essigsaures Aethyl.

Vergleicht man nun solche Basen, welche wirklich denselben chemischen Character besitzen, so zeigen sich allerdings häufig Regelmäfsigkeiten.

In Eine Klasse (zu den Amidbasen) gehören folgende (die Berechnung der Siedepunkte geht vom Toluidin aus):

		berechneter	beobachteter Siedepunkt
Anilin	$C_{12}H_7N$	179°	182 Hofmann
Toluidin	$C_{14}H_9N$	198	198 Muspratt u. Hofmann
Cumidin	$C_{18}H_{13}N$	236	225 Nicholson.

Die berechneten Siedepunkte stimmen hier ziemlich mit den beobachteten überein. Dasselbe ist noch der Fall für folgende Reihe von Imidbasen (die Berechnung geht vom Aethylanilin aus):

		berechneter	beobachteter Siedep.
Methylanilin	$C_{14}H_9N$	185°	192° Hofmann
Aethylanilin	$C_{16}H_{11}N$	204	204 Hofmann
Amylanilin	$C_{22}H_{17}N$	261	258 Hofmann.

Weniger bei folgender Reihe (Nitrylbasen; die Berechnung geht vom Diäthylanilin aus):

Diäthylanilin	$C_{20}H_{15}N$	213°,5	213°,5 Hofmann
Aethylamylanilin	$C_{26}H_{21}N$	270 ,5	262 Hofmann
Diamylanilin	$C_{32}H_{27}N$	327 ,5	275-280 Hofmann.

Vergleichbar sind Aethylanilin $C_{16}H_{11}N$ (Siedepunkt 204° Hofmann) und Aethyltoluidin $C_{18}H_{13}N$ (Siedepunkt 217° Morley und Abel); die gefundene Siedepunktsdifferenz ist 13°, die theoretische 19°. Vergleichbar sind ferner Diäthylanilin $C_{20}H_{15}N$ (Siedepunkt 213°,5 Hofmann) und Diäthyltoluidin $C_{22}H_{17}N$ (Siedepunkt 229° Morley und Abel); die gefundene Siedepunktsdifferenz ist 15°,5.

Unter einander vergleichbar (sämmtlich Nitrylbasen) sind folgende von Anderson aus dem Dippel'schen Oel isolirte Basen (die Berechnung der Siedepunkte geht vom Pyridin aus):

		berechneter	beobachteter Siedep.
Pyridin	$C_{10}H_5N$	115°	115° Anderson
Picolin	$C_{12}H_7N$	134	132-138 Anderson
Lutidin	$C_{14}H_9N$	153	154 Anderson
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	172	179 Anderson.

Hier zeigt sich grofse Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

Picolin (eine Nitrylbase) hat einen andern Siedepunkt als das isomere Anilin (eine Amidbase). Interessant ist, dafs nach der obigen Berechnung für die vom Anilin sich ableitenden Nitrylbasen man für das Dimethylanilin $C_{16}H_{11}N$ den

Siedepunkt 175°,5 findet, welcher sehr genau mit dem für die isomere (vielleicht identische) Nitrylbase Collidin gefundenen (beobachtet 179, berechnet 172°) übereinstimmt.

Das Piperidin $C_{10}H_{11}N$ (eine Imidbase) ist nicht vergleichbar mit dem durch Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe entstehenden Methylpiperidin $C_{12}H_{13}N$ (einer Nitrylbase); wohl aber sind die Nitrylbasen Methylpiperidin, Aethylpiperidin und Amylpiperidin vergleichbar (die Rechnung geht vom Aethylpiperidin aus):

		berechneter	beobachteter Siedep.
Methylpiperidin	$C_{12}H_{13}N$	109°	117 Cahours
Aethylpiperidin	$C_{14}H_{15}N$	128	128 Cahours
Amylpiperidin	$C_{20}H_{21}N$	185	186 Cahours.

Bei den Basen, welche sich durch Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle von Wasserstoff im Ammoniak ableiten, stimmen die beobachteten Siedepunkte im Allgemeinen sehr wenig mit der Regel, dafs bei analogen Körpern einem Mehrgehalt an C_2H_2 in der Formel eine Erhöhung des Siedepunkts um 19° entspricht. Zwar zeigen Methylamin C_2H_5N (Siedepunkt etwa 0° Wurtz) und Aethylamin C_4H_7N (Siedepunkt 18°,7 Wurtz) diese Siedepunktsdifferenz, aber für die höheren Glieder dieser Reihe von Amidbasen steigt der Siedepunkt viel stärker, als in dem angegebenen Verhältnifs; das Butylamin $C_8H_{11}N$ siedet nach Wurtz bei 69-70°, das Amylamin $C_{10}H_{13}N$ nach Wurtz bei 95°, das Caprylamin $C_{16}H_{19}N$ nach Squire bei 164°, nach Cahours bei 172 bis 175°, nach Bouis gegen 175°. — Unter den Imidbasen von der Formel $C_nH_{n+3}N$ stimmen die Siedepunkte des Diäthylamins $C_8H_{11}N$ (57° Hofmann) und des Diamylamins $C_{20}H_{23}N$ (etwa 170° Hofmann) mit der Regel überein $(170 - 57 = 113 = 6 \times 19)$; für andere hierhergehörige Imidbasen ist der Siedepunkt nicht beobachtet. — Unter den Nitrylbasen zeigen folgende ziemliche Uebereinstimmung mit

der Regel (die Berechnung geht vom Methyläthylamylamin aus):

		berechneter	beobachteter Siedep.	
Methyläthylamylamin	$C_{16}H_{19}N$	135°	135°	Hofmann
Diäthylamylamin	$C_{18}H_{21}N$	154	154	Hofmann
Triamylamin	$C_{30}H_{33}N$	268	257	Hofmann;

nur der des Trimethylamins C_6H_9N (nach Winkles 4-5°) stimmt nicht mit der Regel überein.

§ 16. — Ich glaube hier gezeigt zu haben, dafs auch bei den flüchtigen Basen die Siedepunktsregelmäfsigkeiten sich häufiger zeigen, als es auf den ersten Blick scheint, und dafs es hier, wie immer, darauf ankommt, nur wirklich homologe Substanzen mit einander zu vergleichen. Allerdings bleiben auch dann noch einzelne Beobachtungen, die mit der mehrerwähnten Siedepunktsregelmäfsigkeit nicht in Einklang zu bringen sind, und wenn auch für einige von den betreffenden Substanzen eine nochmalige Untersuchung vielleicht die Siedepunkte etwas anders ergiebt, so bleiben andere, für welche dazu allerdings wenig Hoffnung ist. Doch stellen sich bei der ganzen Betrachtung der flüchtigen Basen genug Anhaltspunkte heraus, um die Ueberzeugung eher zu bestärken, als sie zu schwächen, dafs hier allerdings bestimmte Gesetzmäfsigkeiten herrschen, die sich bis jetzt nur theilweise erkennen liefsen; eine nochmalige möglichst genaue Feststellung der Siedepunkte gerade dieser Verbindungen würde sicher zu den interessantesten Resultaten führen, und in diesem Falle zu einem für die Chemie practisch wichtigen Ergebnifs, weil sich gewifs bei den flüchtigen Basen der Siedepunkt als ein Kennzeichen benutzen läfst, welcher Klasse von Basen eine Substanz von bestimmter chemischer Zusammensetzung angehört.

Die Siedepunktsdifferenz 19° für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2, welche in so vielen Fällen gewifs stattfindet, in anderen mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, zeigt sich

übrigens bei einigen Reihen analoger Verbindungen bestimmt nicht.

Aus der Reihe der Aetherarten $C_nH_{n+2}O_2$ ergeben mindestens die niederen Glieder eine gröfsere Siedepunktsdifferenz für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2, als 19°; für die höheren Glieder ist die empirische Kenntnifs der Siedepunkte noch ziemlich unsicher. Folgende Siedepunktsangaben sind mir für solche Aetherarten bekannt :

Methyläther	$C_4H_6O_2$:	— 21°	Berthelot
Methyl-Aethyläther	$C_6H_8O_2$:	+ 11	Williamson
Aethyläther	$C_8H_{10}O_2$:	34	(vgl. S. 14).
Methyl-Amyläther	$C_{12}H_{14}O_2$:	72	Williamson
Aethyl-Butyläther	$C_{12}H_{14}O_2$:	78–80	Wurtz
Aethyl-Amyläther	$C_{14}H_{16}O_2$:	112	Williamson
Butyläther	$C_{16}H_{18}O_2$:	100–104?	Wurtz
Amyläther	$C_{20}H_{22}O_2$:	111–112 Balard; 113 Favre u. Silbermann; 170 Gaultier; 175–183 Rieckher.	

Unter den Angaben für die höheren Glieder dieser Reihe sind einzelne bestimmt unrichtig, oder sie beziehen sich auf eigentlich nicht hierhergehörige Verbindungen. Railton hat einige Angaben über gemischte Aetherarten veröffentlicht, welche Oenanthyl enthalten sollen, aber bezüglich des Ausgangspunktes zu ihrer Darstellung ist es zweifelhaft, ob es Oenanthyl- oder Caprylalkohol war (vgl. S. 8). — Der Aethyläther $C_8H_{10}O_2$ zeigt in seinem Siedepunkt eine einfache Beziehung zum Weingeist (vgl. S. 14). Nach Balard's und nach Favre und Silbermann's Angaben für den Amyläther $C_{20}H_{22}O_2$ wäre die Differenz der Siedepunkte von Amyläther (111–113°) und der wasserfreien Valeriansäure $C_{20}H_{18}O_6$ (215°) eben so grofs, wie die der Siedepunkte des Aethyläthers $C_8H_{10}O_2$ (34°) und der wasserfreien Essigsäure $C_8H_6O_6$ (138°); über die Siedepunkte dieser wasserfreien Säuren vgl. S. 30.

Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{n-6} ist die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz

bestimmt gröfser als 19°; sie ist etwa 22°,5, wie auch A. H. Church (Phil. Mag. [4] IX, 256) in der letzten Zeit gezeigt hat, und wie aus folgender Zusammenstellung von Siedepunktsbeobachtungen hervorgeht :

Benzol	$C_{12}H_6$:	80,4 Kopp; 80,5 Mansfield; 80,8 Church; 85,5 Faraday; 86 Mitscherlich.
Toluol	$C_{14}H_8$:	103,7 Church; 106 Glénard u. Boudault; 108 Deville, Pelletier u. Walter; 109,5 Noad; 110 Wilson; 113 Mansfield; 114 Gerhardt.
Xylol	$C_{16}H_{10}$:	126,2 Church; 129 Cahours.
Cumol	$C_{18}H_{12}$:	148 Abel; 148,4 Church; 151,4 Gerhardt u. Cahours.
Cymol	$C_{20}H_{14}$:	170,7 Church; 171 Mansfield; 171,5 Noad; 175 Gerhardt u. Cahours; 177,5 Kopp.

Nahezu dieselbe Siedepunktsdifferenz scheint auch der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 bei den Alkoholradicalen zuzukommen, deren Reihe in der letzten Zeit durch Wurtz' Darstellung der s. g. gemischten Radicale vervollständigt worden ist :

Differenz	Formel	Radical	Siedepunkt	
C_2H_2	$C_{12}H_{14}$	Aethyl-Butyl	: Wurtz 62°	20-26
C_2H_2	$C_{14}H_{16}$	Methyl-Caproyl	: Wurtz 82	18-26
		Aethyl-Amyl	: Wurtz 88	
C_2H_2	$C_{16}H_{18}$	Butyl	: Wurtz 106; Kolbe 108; Kopp 108,5	24-26
C_2H_2	$C_{18}H_{20}$	Butyl-Amyl	: Wurtz 132	23-26
2 C_2H_2	$C_{20}H_{22}$	Amyl	: Frankland 155; Wurtz 158	2.(22-24)
		Butyl-Caproyl	: Wurtz 155	
	$C_{24}H_{26}$	Caproyl	: Brazier u. Gossleth 202	

Eine entschieden gröfsere Siedepunktsdifferenz, als 19°, zeigt sich auch für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale :

Differenz	Formel	Name	Siedepunkt	
C_2H_2	$C_2\ H_3$ Cl	Chlormethyl	: Berthelot — 20°	31
2 C_2H_2	$C_4\ H_5$ Cl	Chloräthyl	: Pierre + 11	2.31
C_2H_2	$C_8\ H_9$ Cl	Chlorbutyl	: (Wurtz 70-75) 73	29
3 C_2H_2	$C_{10}H_{11}$Cl	Chloramyl	: Pierre 102; Cahours 102	3.24
	$C_{16}H_{17}$Cl	Chlorcapryl	: Bouis 175	

Differenz	Formel	Name	Siedepunkt	
C_2H_2	$C_2\ H_3$ Br	Brommethyl	: Pierre 13°	28
2 C_2H_2	$C_4\ H_5$ Br	Bromäthyl	: Pierre 41	2.24
C_2H_2	$C_8\ H_9$ Br	Brombutyl	: Wurtz 89	30
3 C_2H_2	$C_{10}H_{11}$Br	Bromamyl	: Pierre 119	3.24
	$C_{16}H_{17}$Br	Bromcapryl	: Bouis 190	

C_2H_2	C_2H_3J Jodmethyl	: Andrews 42; Pierre 44°	27
2 C_2H_2	C_4H_5J Jodäthyl	: Pierre 70; Andrews 71; Frankland 72	2.25
	C_8H_9J Jodbutyl	: Wurtz 121	
C_2H_2	$C_{10}H_{11}J$ Jodamyl	: Frankland 146; Kopp 148; Grimm 149	27
3 C_2H_2	$C_{16}H_{17}J$ Jodcapryl	: Bouis 210	3.21

Die Caprylätherarten scheinen sich beim Sieden zu zersetzen.

Eine gröfsere Siedepunktsdifferenz, als 19°, scheint der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 auch bei den Mercaptanen und den Verbindungen des Schwefels mit den Alkoholradicalen zu entsprechen :

C_2H_2	$C_2H_4S_2$ Methylmercaptan	: Gregory 21° (?)	
2 C_2H_2	$C_4H_6S_2$ Aethylmercaptan	: Liebig 36	2.26
	$C_8H_{10}S_2$ Butylmercaptan	: Humann 88	
C_2H_2	$C_{10}H_{12}S_2$ Amylmercaptan	: Krutzsch 117; Kopp 120	29–32

Gregory's Angabe bezieht sich ausdrücklich auf ungereinigtes Methylmercaptan.

2 C_2H_2	$C_4H_6S_2$ Schwefelmethyl	: Regnault 41°	2.25
	$C_8H_{10}S_2$ Schwefeläthyl	: Pierre 91	
6 C_2H_2	$C_{20}H_{22}S_2$ Schwefelamyl	: Balard 216	6.21

§ 17. — Eine entschieden kleinere Siedepunktsdifferenz, als 19°, entspricht hingegen der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 bei den wasserfreien Säuren :

	Wasserfreie	Siedepunkt	
2 $C_2H_2=C_4H_4$	$C_8H_6O_6$ Essigsäure	: Gerhardt, Kopp 138°	27=2.13,5
2 $C_2H_2=C_4H_4$	$C_{12}H_{10}O_6$ Propionsäure	: Limpricht u. Uslar 165	25=2.12,5
	$C_{16}H_{14}O_6$ Buttersäure	: Gerhardt etwa 190	
2 $C_2H_2=C_4H_4$	$C_{20}H_{18}O_6$ Valeriansäure	: Chiozza etwa 215	25=2.12,5
6 $C_2H_2=C_{12}H_{12}$	$C_{32}H_{30}O_6$ Caprylsäure	: Chiozza gegen 290	75=6.12,5

Dieselbe kleinere Siedepunktsdifferenz scheint dieser Zusammensetzungsdifferenz bei den Aetherarten der Oxalsäure zu entsprechen :

	Oxals.		
2 $C_2H_2=C_4H_4$	$C_8H_6O_8$ Methyl	: Dum. u. Pel. 161; Delffs 163°,5	23=2.11,5
	$C_{12}H_{10}O_8$ Aethyl	: Dum. u. Boul. 184; Delffs 186	
6 $C_2H_2=C_{12}H_{12}$	$C_{24}H_{22}O_8$ Amyl	: Cahours 260; Balard 262	76=6.12,7

und eine noch kleinere Siedepunktsdifferenz würde bei den homologen Aethern der Bernsteinsäure statt haben :

	Bernsteins.		
2 $C_2H_2=C_4H_4$	$C_{12}H_{10}O_8$ Methyl	: Fehling 198°	19=2.9,5
	$C_{16}H_{14}O_8$ Aethyl	: d'Arcet 214; Kopp 217	

wenn anders die Siedepunktsangabe für bernsteinsaures Methyl (nach welcher diese Substanz bei einer andern Temperatur sieden soll, als das isomere oxalsaure Aethyl) ganz genau ist.

Bei den Aetherarten der Kohlensäure ergiebt sich die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz wieder gröfser (der am häufigsten vorkommenden 19° nähernd) :

	Kohlens.			
$4\,C_2H_2 = C_8H_8$	$C_{10}H_{10}O_6$ Aethyl	: Ettling, Cahours	125°	$65 = 4 . 16,3$
	$C_{18}H_{18}O_6$ Butyl	: Wurtz	190	
$2\,C_2H_2 = C_4H_4$	$C_{22}H_{22}O_6$ Amyl	: Medlock 224 ; Bruce	226	$36 = 2 . 18$

Für das (noch nicht dargestellte) kohlensaure Methyl ist hiernach ein bei etwa 90° liegender Siedepunkt zu erwarten.

Eine kleinere Zusammensetzungsdifferenz, als 19°, scheint für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 auch bei den Verbindungen des Schwefelcyans mit Alkoholradicalen stattzuhaben :

C_2H_2	$C_4\,H_3\,NS_2$ Schwefelcyanmethyl	: Pierre 132,9; Cahours 132°	14
	$C_6\,H_5\,NS_2$ Schwefelcyanäthyl	: Cahours 146	
$3\,C_2H_2$	$C_{12}H_{11}NS_2$ Schwefelcyanamyl	: Henry 195-210; Medlock 197	3.17

ferner bei den dem Bromelayl homologen Bromverbindungen :

C_2H_2	$C_4H_4Br_2$ Bromelayl	: Regnault 129; Pierre 133; Cahours 130°	15
	$C_6H_6Br_2$ Brompropylen	: Reynolds 143; Cahours 145	
C_2H_2	$C_8H_8Br_2$ Brombutylen	: Cahours 160	15

und auch bei folgenden homologen Aetherarten der Borsäure :

$3\,C_2H_2$	$3\,C_2\,H_3\,O,\ BO_3$	: Ebelmen u. Bouquet 72°	3.16
	$3\,C_4\,H_5\,O,\ BO_3$	: Ebelmen u. Bouquet 119; Bowman 121	
$9\,C_2H_2$	$3\,C_{10}H_{11}O,\ BO_3$	: Ebelmen u. Bouquet 270-275	9.17

§ 18. — Diese Verschiedenheiten in den Siedepunktsdifferenzen, welche einer und derselben Zusammensetzungsdifferenz in verschiedenen Reihen homologer Verbindungen zukommen, werden durch eine gröfsere Genauigkeit der Beobachtungen nicht beseitigt werden. Wohl aber wird diese scheinbare Abweichung von der Regel sich einem allgemeiner gültigen Gesetz unterordnen, wenn man erst die Siede-

punkte für andere Druckkräfte, als den mittleren Luftdruck, bestimmen kann.

Es ist nämlich keineswegs anzunehmen, dafs zwei Substanzen unter jedem beliebigen Druck dieselbe Differenz der Siedepunkte zeigen. Seien die Siedepunkte zweier Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Luftdruck S und S_1, bei einem anderen s und s_1, so würde die Annahme, es sei $S - S_1 = s - s_1$, die unmittelbare Folgerung involviren, es sei $S - s = S_1 - s_1$, d. h., es ändere sich der Siedepunkt bei beiden Flüssigkeiten für gleiche Aenderung des Drucks um genau gleich viel. Dieses letztere, das s. g. Dalton'sche Gesetz, ist aber keineswegs richtig, und man kann mit Grund sagen, dafs die hier besprochenen Substanzen, welche für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 unter dem gewöhnlichen Luftdruck nicht die sonst so häufig vorkommende Siedepunktsdifferenz 19° ergeben, sie unter einem andern Druck allerdings ergeben würden. Freilich fehlen noch ausreichende Anhaltspunkte zur Bestimmung, wie sich überhaupt die Siedepunktsdifferenzen mit dem Druck ändern.

§ 19. — Die vorstehenden Untersuchungen dürften folgende Schlufsfolgerungen als gerechtfertigte erscheinen lassen:

Bei homologen Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, zeigt sich im Allgemeinen die Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional.

Die Siedepunktsdifferenz, welche der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entspricht, ist in sehr vielen Verbindungsreihen gleich grofs und = 19° zu setzen. Diese Siedepunktsdifferenz zeigt sich aber, wenn alle Siedepunkte für den gewöhnlichen mittleren Luftdruck verglichen werden, nicht bei allen Reihen; sie ist bei einzelnen gröfser, bei anderen kleiner.

Es scheint mir, dafs man die am häufigsten, und in so vielen Fällen statthabende Regelmäfsigkeit (die Siedepunkts-

differenz 19° für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2) als die Regel zu betrachten habe, und dafs man in ihr, und weniger in den Ausnahmen, den Anhalts- und Ausgangspunkt für die weitere Erforschung dieser Gesetzmäfsigkeiten sehen müsse; ebenso wie bei Erkenntnifs der stöchiometrischen Gesetze, welche bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft stattfinden, die von constanten Resultaten begleiteten Fälle, die Umsetzungen des schwefelsauren Kalis mit salpetersaurem Baryt oder des Chlornatriums mit salpetersaurem Silberoxyd z. B., die Anhaltspunkte abgaben, und nicht die mehr ausnahmsweisen Fälle, wie z. B. die Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mit kohlensauren Alkalien. Bei einer möglichst sorgfältigen Prüfung, wann jene Regel zutrifft, werden sich die Ausnahmen von selbst ergeben und mit der Zeit wohl zu bestimmteren Gruppen ordnen. Es handelt sich keineswegs darum, in *allen* Fällen jene einfachste Regelmäfsigkeit nachzuweisen, welche in vielen Fällen allerdings existirt, und die abweichenden Beobachtungen zu ignoriren oder gezwungen zu interpretiren. Geringerer Nachtheil geht inzwischen wohl daraus hervor, wenn einmal eine noch zweifelhafte Ausnahme unter die Regel eingereiht wird, als wenn man jede scheinbare Ausnahme für wirklich existirend hält und von ihr aus Schlüsse aufbaut; dafs man den Boracit noch als MgO, BO_3 betrachtete, als einzelne Analysen schon auf die richtige Formel 3 MgO, 4 BO_3 hinwiesen, hat weniger Schaden gebracht, als wenn man das stöchiometrische Verhältnifs von 3 Atomen Basis auf 4 Atome Säure zu früh angenommen und etwa auch auf andere Salze, wo fehlerhafte Analysen gröfsere Uebereinstimmung mit diesem Verhältnifs als mit dem einfacheren und gewöhnlichen zeigten, angewendet hätte.

Jedenfalls scheint mir durch Aufsuchung der Regelmäfsigkeiten, welche sich an den Siedepunkt einer Verbindung

knüpfen, für diesen in vielen Fällen eine nützliche Controle der directen Bestimmung möglich zu sein. In vielen Fällen ist eine Vorausbestimmung des Siedepunkts, mindestens annähernd, möglich, und eine solche Vorausbestimmung kann, wo es sich z. B. um die Gewinnung einer Verbindung bei fractionirter Destillation handelt, geradezu der practischen Chemie förderlich sein. Dafs die Siedepunktsbestimmung in einzelnen Fällen allerdings auch in theoretischer Beziehung erhebliche Resultate, Aufschlufs über die rationelle Constitution einer chemischen Verbindung, geben kann, wurde S. 19 f. u. 27 erörtert. Mindestens wird durch eine Aufsuchung der Siedepunktsregelmäfsigkeiten der Siedepunkt einer Substanz selbst und seine genaue Ermittelung in demselben Mafse an Interesse gewinnen, wie die Analyse einer chemischen Verbindung durch die Ableitung der atomistischen Formel aus ihr an Interesse gewinnt. Die Bestimmung des Siedepunkts des essigsauren Propylenyls zu 105° und des benzoësauren Propylenyls zu 242° wurde für Zinin gewifs dadurch interessanter, dafs er bemerkte, die Siedepunktsdifferenz zwischen essigsaurem Propylenyl $C_{10}H_8O_4$ (105°) und essigsaurem Aethyl $C_8H_8O_4$ (74°) ist dieselbe, wie die zwischen benzoësaurem Propylenyl $C_{20}H_{10}O_4$ (242°) und benzoësaurem Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$ (209°), und auch dieselbe, wie die zwischen Jodpropylenyl C_6H_5J (101° nach Berthelot u. Luca) und Jodäthyl C_4H_5J (70° nach Pierre).

§ 20. — Ich zähle in dem Folgenden eine Anzahl Verbindungen auf, deren Siedepunkte ich noch nicht, oder nicht mit einiger Sicherheit, theoretisch feststellen kann, für welche aber die Kenntnifs des Siedepunkts zum Zweck der folgenden Betrachtungen über die specifischen Volume mir nothwendig ist. Der von mir als der richtige angenommene Siedepunkt ist hier einfach aus den zuverlässigsten Beobachtungen entnommen.

Aldehyd $C_4H_4O_2$. Angenommener Siedepunkt 21°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kopp	19°,8	bei 734mm	B St.
Liebig	21 ,8	„	?
Pierre	22	„	758.

Aceton $C_6H_6O_2$. Angenommener Siedepunkt 56°. — Beobachteter Siedepunkt :

Liebig	55°,6	bei	? mm B. St.
Kopp	55 ,9	„	748
Dumas	56	„	760.

Benzol $C_{12}H_6$. Angenommener Siedepunkt 80°. — Beobachteter Siedepunkt :

Kopp	80°,1	bei 752mm B. St.		Péligot	82°	etwa
Church	80 ,8	„	760	Faraday	85 ,5	
Mansfield	80-81	„	?	Mitscherlich	86.	

Cymol $C_{20}H_{14}$. Angenommener Siedepunkt 175°. — Beobachteter Siedepunkt :

Church	170°,7	bei 760mm B. St.		Gerhardt u. Cahours	175°	bei	? mm B. St.
Mansfield	171	„	?	Kopp	177 ,5	„	744.
Noad	171 ,5	„	?				

Naphtalin $C_{20}H_8$. Angenommener Siedepunkt 218°. — Beobachteter Siedepunkt :

Dumas	212°	bei	? mm B. St.
Kopp	216 ,8	„	747,6
Gerhardt*)	220	„	?

Butyl $C_{16}H_{18}$. Angenommener Siedepunkt 108°. — Beobachteter Siedepunkt :

Wurtz	106°	bei	? mm B. St.
Kolbe	108	„	?
Kopp	108 ,5	„	747,5.

Wasserfreie Essigsäure $C_8H_6O_6$. Angenommener Siedepunkt 138°. — Beobachteter Siedepunkt :

Wurtz	137°	bei	? mm B. St.
Gerhardt	137 ,5	„	750
Kopp	137 ,8	„	757.

*) Diese Bestimmung giebt Gerhardt in seinem Traité de chim. org. Ich weifs nicht, ob sie von ihm selbst herrührt.

Oxalsaures Methyl $C_8H_6O_8$. Angenommener Siedepunkt 162°. — Beobachteter Siedepunkt :

Dumas u. Péligot	161°	bei 761^{mm} B. St.
Delffs	163 ,5	„ 762.

Oxalsaures Aethyl $C_{12}H_{10}O_8$. Angenommener Siedepunkt 186°. — Beobachteter Siedepunkt :

Dumas u. Boullay	183-184°	bei 760^{mm} B. St.	Kopp	184°,8	bei 725^{mm} B. St.
Andrews	184,4	„ 779	Delffs	186	„ 755.

Bernsteinsaures Aethyl $C_{16}H_{14}O_8$. Angenommener Siedepunkt 217°. — Beobachteter Siedepunkt :

d'Arcet	214°	bei ? ^{mm} B. St.
Fehling	214	„ ?
Kopp	217 ,3	„ 748,2.

Salicylsaures Methyl $C_{16}H_8O_6$. Angenommener Siedepunkt 223°. — Beobachteter Siedepunkt :

Delffs	221°	bei 761^{mm} B. St.
Cahours	222	„ ?
Kopp	223 ,0	„ 742.

Kohlensaures Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$. Angenommener Siedepunkt 126°. — Beobachteter Siedepunkt :

Cahours	125°	bei ? ^{mm} B. St.	Ettling	125-126°
Kopp	125 ,8	„ 750	Clermont	126.

(Die Fortsetzung dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber platinirte Kohle;

von *J. Stenhouse.*

(Gelesen vor der Chemical Society zu London am 21. Mai 1855.)

Die leichteren Arten von Holzkohle besitzen dadurch, dafs sie das neunfache Volum Sauerstoffgas in ihren Poren condensirt enthalten, ein beträchtliches Vermögen, die gröfsere Zahl der leichter veränderlichen Gase und Dämpfe zu oxydiren. Doch ist das Absorptionsvermögen der Kohle vergleichungs-

weise viel gröfser als ihr Vermögen, chemische Verbindung einzuleiten. In dieser Beziehung bildet die Kohle einen merkwürdigen Gegensatz zum Platinschwamm, welcher, wenn auch mit geringerem Absorptionsvermögen für einige Gase begabt (Platinschwamm absorbirt z. B. nur 30 Volume Ammoniakgas, Holzkohle hingegen 90), doch sich in Beziehung auf Oxydation und zur Beförderung chemischer Verbindung im Allgemeinen viel wirksamer zeigt. Da es für einige Zwecke wünschenswerth sein kann, die oxydirenden Wirkungen der Kohle zu erhöhen ohne das Absorptionsvermögen derselben zu schwächen, so versuchte ich, dieses durch Vereinigung der Kohle mit fein zertheiltem Platin zu erreichen. Es wird so eine Substanz hervorgebracht, die ich als *platinirte Kohle* bezeichne, und welche die wirksamen Eigenschaften ihrer beiden Bestandtheile besitzt. Um Holzkohle zu platiniren, braucht man sie nur, als grobes Pulver oder in gröfseren Stücken, mit einer Lösung von Platinchlorid zu kochen, und wenn die Kohle mit der Platinlösung ganz imprägnirt ist (was meistens schon nach 10 bis 15 Minuten der Fall ist), sie in einem verschlossenen Gefäfse, einem geräumigen Platintiegel z. B., zum Rothglühen zu erhitzen. 150 Grains Kohle mit 9 Grains Platin in dieser Weise imprägnirt gaben ein Präparat, dessen äufseres Ansehen von dem der Kohle nicht verschieden war, obgleich die Eigenschaften desselben wesentlich andere waren. Wenige Grains dieser platinirten Kohle, zu trockenem Knallgas in einer mit Quecksilber abgesperrten Röhre gebracht, bewirkten die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs innerhalb weniger Minuten, gerade so, als ob eine aus Thon und fein vertheiltem Platin bestehende Kugel angewendet worden wäre. Wurde hingegen Kohle, die mit mehr Platin beladen war, zu trockenem Knallgas gebracht, so trat sogleich die Bildung von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit ein, gerade wie wenn

Platinschwarz angewendet worden wäre. Werden kalte Stücke platinirter Kohle einem Strom von Wasserstoffgas ausgesetzt, so kommen sie rasch zum Glühen und entzünden sie dann das Gas. Schwach erwärmte platinirte Kohle erglüht auch rasch in einem Strom von Steinkohlengas, aber dieser Gasstrom wird nicht entzündet, weil hierzu Weifsglühhitze nothwendig wäre.

In dem Dampf von Weingeist oder Holzgeist wird platinirte Kohle rothglühend und bleibt so, bis kein Dampf mehr zuströmt. Weingeist wird in Berührung mit platinirter Kohle und Luft im Verlauf weniger Stunden zu Essig. Ich finde, dafs 2 pC. Platin hinreichend sind, Kohle für die meisten Zwecke hinreichend zu platiniren. Kohle, welche nur diesen geringen Gehalt an Platin hat, bewirkt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff im Verlauf etwa einer Viertelstunde, und solche Kohle erscheint am geeignetsten zur Verwendung in den Respiratoren, durch welche die einzuathmende Luft von schädlichen Beimischungen befreit werden soll. Kohle, welche 1 pC. Platin enthält, bewirkt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in etwa 2 Stunden; und solche Kohle, welche nur $\frac{1}{4}$ pC. Platin enthält, bringt dieselbe Wirkung in 6 bis 8 Stunden hervor.

Platinirte Kohle scheint mehrere sehr nützliche Anwendungen zuzulassen; eine der nächstliegenden ist die zu Luftfiltern und Respiratoren. Es ist klar, dafs alle leicht veränderlichen organischen Dämpfe, wie Effluvien oder Miasmen, selbst bei kurzer Berührung mit der platinirten Kohle zerstört werden müssen, indem ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser wird.

Platinirte Kohle scheint auch mit grofsem Nutzen bei bösartigen Geschwüren anwendbar zu sein, und ich glaube, dafs sie bei ihrem mächtigen Oxydationsvermögen ein mildes aber wirksames Aetzmittel abgiebt. Doch dürfte für diesen Zweck

platinirter Asbest, für sich oder in Verbindung mit platinirter Kohle, noch besser anzuwenden sein. Bei solchen Krankheiten, wo der innerliche Gebrauch von Kohle sich heilsam erwies, möchte auch die platinirte Kohle mit Vortheil angewendet werden. Auch in Bunsen's Kohlenbatterie dürfte meiner Ansicht nach die Anwendung platinirter Kohle vortheilhaft sein.

Es ist klar, dafs der Gehalt der Kohle an Platin fast beliebig gesteigert werden kann, je nach der Stärke der bei der Darstellung des Präparats angewendeten Platinlösung, und je nach dem Zweck zu welchem man dasselbe bestimmt. Fast in jeder Form und in jeder Gröfse läfst sich die platinirte Kohle erhalten, — Umstände, welche ihre Anwendbarkeit beträchtlich erweitern.

Ueber die Zusammensetzung des Kreosots;
von *E. v. Gorup-Besanez.*

In einer früheren in diesen Annalen erschienenen Abhandlung *) glaube ich gezeigt zu haben, dafs aus Buchenholztheer und nach Reichenbach's Angabe bereitetes Kreosot ein von der Phenylsäure ganz verschiedener Körper sei, und dafs, wenn bisher die gegentheilige Ansicht vorgewaltet hatte, diefs in dem Umstande lag, dafs in der That das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Kreosot aus Steinkohlentheer gewonnen wird und nichts ist wie unreine Phenylsäure.

Dagegen war es mir nicht möglich, die Formel des Kreosots definitiv festzustellen. Bei der Analyse des durch

*) Diese Annalen LXXXVI, 223.

wiederholte Rectification mit Berücksichtigung des Siedepunktes gereinigten Productes erhielt ich Zahlen, die mit den von Ettling früher erhaltenen vollkommene Uebereinstimmung zeigten. Während aber der Wasserstoff bei allen diesen Analysen so gut wie keine Schwankungen zeigte, obgleich das Material von verschiedenen Bereitungen herrührte, waren die Differenzen im Kohlenstoffgehalte doch so bedeutend (74,68 bis 75,82), dafs sie aufserhalb der Beobachtungsfehler fielen und nur in einer Differenz des Objectes ihren Grund haben konnten. Ich sprach defshalb auch in der oben erwähnten Abhandlung die Ansicht aus, dafs der von mir dargestellte Körper noch nicht vollkommen rein gewesen, und wahrscheinlich mit geringen Mengen eines im Kohlenstoffgehalte verschiedenen, im Wasserstoffgehalte gleichen Körpers gemengt gewesen sei. Da es mir nun überdiefs nicht gelingen wollte, wohlcharacterisirte constante Verbindungen des Kreosots zu erhalten, so blieben mir für das Wagnifs einer Formel keine anderen Anhaltspunkte übrig, als eine Reihe von chlorhaltigen Zersetzungsproducten, mit deren Zusammensetzung mir die Formel : $C_{26}H_{16}O_4$ für das Kreosot am Besten in Uebereinstimmung zu stehen schien, und die ich denn auch für das reine Product als wahrscheinlich bezeichnete.

Beinahe gleichzeitig und unabhängig von mir hatte Völckel im Laufe seiner Untersuchungen über die Producte der Destillation des Holzes sich mit dem Kreosot beschäftigt und seine Beobachtungen veröffentlicht *). Wenn durch selbe meine Ansicht von der Selbstständigkeit des Kreosots ihre volle Bestätigung erhielt, so kam dagegen Völckel in Bezug auf die Zusammensetzung und Formel desselben zu abweichenden Resultaten. Nach Völckel ist das nach

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 66.

Reichenbach's Methode dargestellte Kreosot noch nicht rein, sondern durch einen kleinen Rückhalt von flüchtigen Oelen verunreinigt, die am Lichte sich färbend das Nachdunkeln des Kreosots bewirken und durch Rectification nicht getrennt werden können, da sie einen nahezu gleichen Siedepunkt besitzen, wie das Kreosot selbst; nur durch einen Ueberschufs von Kali und längere Einwirkung beim Kochen würden diese Oele gänzlich umgeändert.

Zur weiteren Reinigung löste daher Völckel sein Kreosot in überschüssiger concentrirter Kalilauge und verdünnte die Lösung mit Wasser; eine hierbei sich abscheidende geringe Menge Oel wurde davon getrennt, und die Lösung in einer Destillirblase so lange gekocht, als noch ein leichtes farbloses Oel überging, bis nämlich das milchige Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilösung wieder vollkommen klar wurde. Die in der Blase zurückbleibende dunkel gefärbte Verbindung des Kreosots mit Kali wurde, um eine übelriechende fette Säure davon zu trennen, mit verdünnter Schwefelsäure in der Art neutralisirt, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch blieb, und es ging nun bei der Destillation das Kreosot mit dem Wasser farblos über. Das auf diese Weise erhaltene und durch mehrmalige Rectification weiter gereinigte Product färbte sich am Lichte auch nach monatelangem Stehen nicht im Geringsten, ging bei der Destillation zum gröfsten Theil zwischen 202 bis 208° C. über, hatte ein specifisches Gewicht von 1,076 bei 15,5° C. und gab bei der Analyse Zahlen, die zur empirischen Formel: $C_{24}H_{14}O_5$ führten. Aus einer basischen Bleiverbindung, die Völckel darstellte und für die er die Formel $C_{24}H_{13}O_4$, $PbO + 2\ PbO$ entwickelte, schliefst Völckel weiter, dafs bei der Verbindung des Kreosots mit Bleioxyd ein Aequivalent Wasser abgeschieden werde, und die rationelle Formel des Kreosots daher $C_{24}H_{13}O_4 + HO$ sei.

Ueber das Verhalten seines Kreosots zu andern Körpern giebt Völckel nur ganz kurz an, dafs er es mit den Angaben Reichenbach's übereinstimmend gefunden habe, hebt aber in einer später erschienenen Notiz über das Verhalten des Kreosots zu Kalk in höherer Temperatur*), in der er auf meine Untersuchungen Bezug nimmt, und auf die ich weiter unten zurückkommen werde, hervor, dafs sein Kreosot sich leicht in gewöhnlicher Essigsäure vollständig löste, und dafs *die Löslichkeit des Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure, so wie in ganz verdünnter Kalilauge, als ein Kennzeichen der Reinheit desselben angesehen werden könne.*

Stellen wir nun die von Völckel erhaltenen Resultate mit den meinigen zusammen, so ergiebt sich, dafs Völckel's Kreosot weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthielt, wie das meinige, ein höheres specifisches Gewicht besafs (1,076 Völckel, 1,040 v. Gorup-Besanez) und in verdünnter Kalilauge und gewöhnlicher Essigsäure vollkommen löslich war, während das meinige in diesen Menstruis sich nur zum Theil löste; endlich trat beim Erwärmen von Völckel's Kreosot mit Kalk keine Färbung ein, während meines sich beim Erwärmen damit schwärzlich färbte. Diefs sind die abweichenden Eigenschaften der beiden Producte. Dagegen waren beide aus Holztheer gewonnen, und zwar meines aus Buchenholztheer (aus welcher Holzgattung Völckel's dargestellt worden war, ist nicht angegeben), zeigten beim Sieden genau dieselben Erscheinungen, einerlei Siedepunkt, und gaben bei der Destillation mit gebranntem Kalk Oele von nahezu gleicher Zusammensetzung. Da Völckel den Zersetzungsproducten des Kreosots keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt hat und auch über das allgemeine Verhalten desselben keine Angaben macht, so läfst sich die Parallele nicht weiter fortführen.

---

*) Diese Annalen LXXXVII, 306 ff.

Aus den vorhandenen Anhaltspunkten zieht Völckel in seiner oben erwähnten Notiz den Schlufs, dafs das von mir analysirte Kreosot, da es nicht mit kochender Kalilauge behandelt wurde, noch nicht rein war, und namentlich noch jene ölartigen Zersetzungsproducte enthielt, die das käufliche Kreosot stets enthält, und die nur durch längeres Kochen mit Kalilauge entfernt werden können. Das Criterium für die gänzliche Umänderung dieser Zersetzungsproducte beim Kochen mit Kalilauge ist nach Völckel das vollkommene Klarwerden des trüben, beim Kochen mit Kali übergehenden Destillates durch verdünnte Kalilauge, und die vollkommene Löslichkeit des nach seiner Methode gereinigten Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure und verdünnter Kalilauge.

Es ist klar, dafs in dieser Sachlage eine dringende Aufforderung für mich lag, durch neue Untersuchungen zu ermitteln, ob auf dem von Völckel angedeuteten Wege die Widersprüche in unseren beiderseitigen Resultaten sich lösen liefsen, mit anderen Worten, zu ermitteln, ob in der That aus meinem Kreosot nach der von Völckel angegebenen Methode ein Product von gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften mit dem seinigen erhalten werde; denn nur auf diesem Wege war der Beweis für die wesentliche Identität der beiden Producte zu liefern, und ein sicherer Anhaltspunkt für glücklichere Untersuchungen über die Constitution des Kreosots zu gewinnen. Mangel an Material und gehäufte Berufsgeschäfte machten es mir erst im vorigen Frühjahre möglich, ans Werk zu gehen, und nachstehende Untersuchungen auszuführen, die durch das Sommersemester unterbrochen, erst in den letzten Herbstferien so weit beendigt wurden, als ich sie nun in nachstehenden Zeilen vorlege.

Vorerst überzeugte ich mich davon, dafs das zu meinen Versuchen dienende Material, aus derselben Quelle, wie früher, von Herrn Batka, bezogen, und unter denselben

Garantieen, — mit meinem früheren in allen Punkten vollkommen übereinstimmte.

Ein Civilpfund dieses Kreosots wurde hierauf mit concentrirter Kalilauge vermischt, worin es sich mit brauner Farbe löste, nachdem vorher eine schmutzig-grüne milchige Trübung eingetreten war. Wurde jedoch diese alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so schied sich der gröfste Theil wieder ab. In Bezug auf die Angaben Völckel's liefs diese von letzteren abweichende Erscheinung eine doppelte Deutung zu. Entweder bestand mein Kreosot fast nur aus solchen in verdünnter Kalilauge unlöslichen Zersetzungsproducten und Oelen, hiergegen sprachen aber alle Eigenschaften desselben, — oder der Gehalt meines Kreosots an in verdünntem Kali unlöslichen Oelen war Ursache, dafs durch Verdünnung mit Wasser mit diesen Oelen der gröfste Theil des Kreosots mit ausgeschieden wurde. Ich gab letzterer Deutung den Vorzug, nachdem ich gefunden hatte, dafs wenn der sich abscheidende Theil wieder in concentrirter Kalilauge gelöst und die Lösung nun wieder mit Wasser verdünnt wird, ein viel gröfserer Theil in Lösung bleibt. Ich setzte defshalb so viel Kalilauge zu, dafs sich Alles wieder löste, und kochte in einer Destillirblase, wobei das nach jedesmaligem Kochen Uebergegangene immer wieder durch eine gleiche Menge Wasser ersetzt wurde. Die Erscheinungen waren folgende :

28. März. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergegangene milchig, weifs, an der Oberfläche eine geringe Menge eines stark lichtbrechenden, farblosen, aromatisch riechenden Oeles schwimmend. Das Destillat klärt sich durch verdünnte Lauge nicht.

29. März. — 5 Stunden gekocht. Das Uebergehende milchig, aber etwas ins Gelbliche ziehend; an der Oberfläche

gelbe Oeltropfen; löst sich in verdünnter Kalilauge nicht, ja scheint sich vielmehr dadurch noch stärker zu trüben.

30. März. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergehende ist milchig, weifs, wird aber an der Luft bald röthlich, *endlich wunderschön purpurviolett*, nach längerer Zeit schmutzig braun. An der Oberfläche eine geringe Menge gelblichen Oeles. Löst sich in verdünnter Kalilauge nicht, entfärbt sich aber dadurch.

31. März. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergegangene milchig, an der Luft *nicht* violett werdend, wenige gelbliche Oeltropfen an der Oberfläche, auf Zusatz von verdünnter Kalilauge noch immer nicht klar werdend.

1. April. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergehende milchig, sich an der Luft wieder röthend, gelbliche Oeltropfen an der Oberfläche, durch verdünnte Kalilauge sich nicht vollständig klärend.

2. April. — 5 Stunden lang gekocht. Die Erscheinungen genau dieselben, wie am vorhergehenden Tage.

3. April. — 5 Stunden gekocht. Das Uebergegangene milchig, sich an der Luft *nicht mehr röthend*, keine Oeltropfen mehr zeigend, wurde auf Zusatz von verdünnter Kalilauge vollkommen klar und blieb auch nach längerem Stehen klar und farblos.

Der Rückstand in der Destillirblase, eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, wurde hierauf genau nach Völckel's Angabe mit verdünnter Schwefelsäure in der Art neutralisirt, dafs noch das Kali etwas vorwaltete, und nun destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, einem milchig getrübten Wasser, und aus einem am Boden der Flasche angesammelten, schweren, *hellbraun* gefärbten Oele. Nachdem ersteres von letzterem so vollständig als möglich auf mechanischem Wege getrennt worden war, wurde letzteres, das Kreosot, in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Ther-

mometer der Rectification unterworfen, die zuerst übergehenden Antheile, ein Gemisch von Wasser und Kreosot, beseitigt und das von 200 bis 210° C. Uebergehende besonders aufgefangen. Bei der abermaligen Rectification dieses Antheils begann bei 120° C. schwaches Sieden, es zeigte sich ein milchiger Beschlag im Retortenhalse, von einer geringen Menge noch rückständigen Wassers herrührend, dann stieg das Thermometer unter fortwährendem schwachem Sieden, wobei jedoch nur wenige Tropfen übergingen, rasch bis auf 202° C., bei welcher Temperatur das Kreosot in schweren öligen Streifen rasch überdestillirte. Es wurde nun die Vorlage gewechselt, die Temperatur stieg schnell auf 205° C., blieb aber nun einige Zeit stationär, und stieg endlich auf 210° C., bei welcher Temperatur der gröfste Theil des Kreosots übergegangen war. Der Rückstand in der Retorte hatte sich dunkel gefärbt, und es besafs das bis 216° C. noch Uebergehende und besonders Aufgefangene einen deutlichen Stich ins Gelbe.

Das zwischen 202 bis 210° C. übergegangene vollkommen farblose Destillat wurde 24 Stunden lang mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums in Berührung gelassen, und dann davon getrennt für sich aus einer vollkommen trockenen Retorte und Vorlage abermals rectificirt, und nur das zwischen 202 bis 210° C. Uebergehende aufgefangen.

Aus einem Civilpfunde Kreosot wurden auf diese Weise 3 bis 4 Unzen gereinigten Productes erhalten.

Die Eigenschaften desselben waren folgende : Vollkommen farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von unangenehmem, jedoch entschieden reinerem Geruche, als ihn das käufliche Kreosot zeigte, und etwas an den des Guajacols erinnernd. Spec. Gewicht bei 13° C. = 1,057. Verhält sich gegen Eisenoxydsalze, Gold-Platinsalze, so wie gegen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn und gegen sal-

petersaures Silberoxyd vollkommen gleich dem von mir früher untersuchten Kreosot, *löst sich aber vollkommen und leicht auf in verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure.* Bei längerem Stehen an der Luft nimmt es einen Stich ins Gelbliche an, und in concentrirter Kalilauge gelöst färbt es sich schwach bräunlich, wird aber allmälig dunkler und dunkler, bis es eine dunkelbraune Färbung angenommen hat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,233 Grm. gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, 0,639 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

II. 0,295 Grm. gaben 0,811 Kohlensäure und 0,208 Wasser.

III. 0,3415 Grm. gaben 0,9373 Kohlensäure und 0,239 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung und empirische Formel :

			berechnet		gefunden		
					I.	II.	III.
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	75,39	74,76	74,98	74,85
15	„	Wasserstoff	15	7,85	7,78	7,84	7,78
4	„	Sauerstoff	32	16,76	17,47	17,18	17,37
1	„	Kreosot	191	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die aus diesen Beobachtungen sich unmittelbar ergebenden Schlüsse sind folgende :

Das zu meinen Untersuchungen verwendete Kreosot ist nicht identisch mit demjenigen, aus welchem Völckel durch Kochen mit Kali u. s. w. seinen Körper von der empirischen Formel $C_{24}H_{14}O_{8}$ erhielt; denn wäre es der Fall, so müfste ich bei absolut gleicher Behandlung meines Materials und bei genauester Berücksichtigung aller von Völckel gegebenen Anhaltspunkte diesen Körper ebenfalls erhalten haben, was aber, wie aus Obigem sich ergiebt, nicht der Fall war. Da aber unsere beiderseitigen Producte unzweifelhaft durch trockene Destillation des Holzes aus Holztheer gewonnen und nach Reichenbach's Methode weiter gereinigt wurden,

so ergiebt sich ferner, dafs die auf diesem Wege erhaltenen Producte in ihrer Zusammensetzung variiren können, ein Satz, für den ich weiter unten noch einen ferneren Beleg beibringen werde. Nach Völckel mufs, um ein Kreosot frei von gewissen, das käufliche verunreinigenden flüchtigen Oelen, und von der durch ihn gefundenen Zusammensetzung zu erhalten, das Kochen mit Kalilauge so lange fortgesetzt werden, bis das trübe Destillat auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder vollkommen klar wird, und es ist die Löslichkeit des nach seiner Methode erhaltenen Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure, sowie in ganz verdünnter Kalilauge, als ein Kennzeichen seiner Reinheit zu betrachten. In meinen Versuchen wurde das Kochen mit Kalilauge genau so lange fortgesetzt, bis das trübe Destillat auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder vollkommen klar wurde, und das von mir nach Völckel's Methode gereinigte Kreosot war in ganz verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure leicht und vollkommen löslich, demungeachtet aber besafs es eine abweichende Zusammensetzung. So richtig daher die obigen Angaben Völckel's in Bezug auf das von ihm untersuchte Material sein mögen, so haben sie doch keine weitere Geltung für Reindarstellung des Kreosots überhaupt, und die Löslichkeit in Essigsäure und verdünnter Kalilauge ist keine dem Kreosot Völckel's ausschliefslich zukommende Eigenschaft.

Auffallend mufs es ferner, dafs Völckel der eigenthümlichen Erscheinungen, welche während des Kochens des Kreosots mit Kalilauge die Destillate in verschiedenen Perioden der Operation darbieten, keine Erwähnung thut. In der That sind dieselben so prägnant, und deuten so sehr auf verschiedene Phasen complexer Zersetzungsvorgänge, dafs aus der Nichterwähnung derselben mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden dürfte, Völckel habe sie bei seinen Versuchen nicht beobachtet.

Die von Völckel in seiner oben mehrfach erwähnten Notiz über das von mir untersuchte Kreosot ausgesprochenen Folgerungen verlieren durch die so eben entwickelten Erwägungen ihre Stütze.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung des von mir nach Völckel's Angabe gereinigten Kreosots mit meinen früheren Analysen, die mit nur durch wiederholte Rectification gereinigtem Kreosot angestellt worden waren, so ergiebt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dafs wenn wir aus den acht von mir veröffentlichten Analysen das Mittel ziehen und dieses Mittel mit den Analysen vergleichen, die sich auf nach Völckel's Angabe gereinigtes Kreosot beziehen, die Zahlen eine sehr grofse Uebereinstimmung zeigen, wie nachstehende Zusammenstellung übersichtlich macht :

	Nicht mit Kali gekocht Mittel aus acht Analysen	Mit Kali gekocht, nach Völckel I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,21	74,76	74,98	74,85
Wasserstoff	7,92	7,78	7,84	7,78
Sauerstoff	16,87	17,47	17,18	17,37
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wir dürfen demungeachtet aber bei all dieser Uebereinstimmung nicht übersehen, dafs bei dem nicht mit Kali behandelten Kreosot sich, wenn gleich um ein Geringes, die Mittelzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff höher stellen. Wir dürfen ferner nicht übersehen, dafs sich meine früheren Analysen auf Material von verschiedenen Bereitungen beziehen, und dafs in diesen Analysen allerdings Zahlen wie 74,68, 74,78, 74,76, 75,02 vorkommen, dafs aber in andern Analysen 75,72 und 75,82 Kohlenstoff gefunden wurden, und dafs sonach mit Kali behandeltes Kreosot einen durchschnittlich etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt bei der Analyse zu geben scheint. Was den Wasserstoff anbelangt, so ist auch

dieser bei dem mit Kali behandelten Kreosot ein durchschnittlich etwas geringerer, und zwar beträgt die Differenz mit Zugrundelegung der Mittelzahlen 0,12 pC., und mit Zugrundelegung der äufsersten Schwankungen 0,2 pC. Bei der grofsen Uebereinstimmung der Zahlen für den Wasserstoff in den beiden Versuchsreihen unter sich, und bei der grofsen Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung überhaupt dürfte auf diese Differenz einiges Gewicht zu legen sein und die Behandlung mit kochender Kalilauge eine Veränderung der Zusammensetzung allerdings bewirkt haben, da ja die Differenzen im Verhalten des mit Kali und des nicht mit Kali behandelten Kreosots, das höhere specifische Gewicht (1,057) des ersteren, sein etwas verschiedener Geruch und seine Löslichkeit in gewöhnlicher Essigsäure und verdünntem Kali deutlich genug für stattgefundene Veränderungen sprechen. Allein diese Zusammensetzungsdifferenz ist jedenfalls sehr gering, und namentlich nicht aufser Acht zu lassen, dafs in einzelnen Analysen des nicht mit Kali behandelten Kreosots Zahlen erhalten wurden, die mit den obigen volle Uebereinstimmung zeigen. Es wäre nun freilich von Interesse, zu wissen, ob diese Proben, welche einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff ergaben, nicht am Ende in gewöhnlicher Essigsäure und verdünnter Kalilauge löslich waren, und sich dadurch von den übrigen einzelnen Proben unterschieden, leider aber bin ich aufser Stande, hierüber Aufschlufs zu geben, da die allgemeinen Eigenschaften des Kreosots von mir ein- für allemal festgestellt wurden und ich damals Völckel's Arbeit noch nicht kannte. Es sind aber nun noch ein paar wesentliche Differenzen in dem Verhalten meines Kreosots hervorzuheben. Völckel giebt an, dafs nach seiner Methode durch Behandlung mit Kali gereinigtes Kreosot vollkommen farblos sei, und auch nach mehrere Monate langem Stehen in nur zum Theil gefüllten Gläsern nicht die geringste Färbung ange-

nommen habe. Ich dagegen fand, dafs sich mit Kali behandeltes Kreosot schon nach 8 Tagen, freilich sehr schwach, aber doch deutlich sichtbar gelblich färbte, während ich mich noch sehr wohl entsinne, Präparate von nicht mit Kali behandeltem Kreosot unter der Hand gehabt zu haben, bei welchen eine solche gelbliche Färbung erst viel später eintrat. Endlich giebt Völckel an, dafs bei der Destillation seines mit Schwefelsäure partiell gesättigten Kreosot-Kali's das Kreosot mit dem Wasser farblos übergegangen sei, meines aber ging gelbbraun gefärbt über.

Die sich uns zunächst und von selbst aufdrängende Frage ist nun: Woher diese Differenzen? Rühren sie daher, dafs ich mein Kreosot nicht lange genug mit Kali behandelt hatte, oder war mein Untersuchungsmaterial ein von dem Völckel's ganz wesentlich verschiedenes, oder wird durch die länger andauernde Einwirkung des Kali's auf Kreosot bei Kochhitze und Gegenwart von atmosphärischer Luft eine Zersetzung nicht allein gewisser Beimengungen, sondern des Kreosots selbst bewirkt, und lassen sich bei dieser Zersetzung gewisse Phasen beobachten? Was die erste Voraussetzung betrifft, so fehlen, da Völckel's Anhaltspunkte sich bei meinen Versuchen nicht stichhaltig bewiesen, vor der Hand alle mafsgebenden Erscheinungen, um beurtheilen zu können, ob die Behandlung mit Kali lange genug fortgesetzt worden war, und es kann hier nur die Elementaranalyse entschieden. Es müfste daher die Behandlung mit Kalilauge so lange fortgesetzt werden, bis die Analyse mit Völckel übereinstimmende Zahlen gäbe. An eine totale Verschiedenheit unseres beiderseitigen Untersuchungsmaterials scheint bei dem gleichen Ursprunge und bei den zahlreichen Analogieen desselben nicht zu denken zu sein, und es bleibt sonach nur übrig, zu erörtern, ob die letzte von mir frageweise ausgesprochene Ansicht eine ernstliche Erwägung verdient. Wir

4*

glauben ja, und werden diese Meinung weiter unten näher zu begründen suchen.

Bevor wir aber auf diese Verhältnisse näher eingehen, beleuchten wir vor Allem die Rechtsansprüche, auf die Völckel die Legitimität seines Kreosots stützt. In wie ferne erscheinen die Formeln : $C_{26}H_{16}O_4$ oder $C_{24}H_{15}O_4$ weniger berechtigt als $C_{24}H_{14}O_5$, und wie weit geht eine Berechtigung dieser Formeln überhaupt? Wir glauben, sie haben als rationelle Formeln keinerlei Berechtigung, als empirische Formeln aber haben sie für verschiedene Producte gleiche Berechtigung.

Ich glaube wahrlich nicht nöthig zu haben, auf die Begriffsbestimmung rationeller Formeln in diesen Blättern einzugehen und des Langen und Breiten auseinanderzusetzen, welche Vorbedingungen vorhanden sein müssen, wenn an die Aufstellung einer rationellen Formel gedacht werden soll. Die Ueberzeugung aber glaube ich aussprechen zu sollen, dafs Völckel sicherlich nicht im Ernste daran denkt, die rationelle Formel für das Kreosot dadurch festgestellt zu haben, dafs er mit seinem Producte mehrere unter einander stimmende Analysen ausführte und eine basische Bleiverbindung desselben darstellte. Ueber den Werth der Bleioxydverbindungen zur Bestimmung des Aequivalents organischer Körper ist die Ansicht der Chemiker sicherlich längst festgestellt. Wenn wir aber demungeachtet diesen Weg, namentlich in neuester Zeit merkwürdig häufig einschlagen sehen, so kann man das, insoferne die Prätension einer exacten Formelfeststellung damit verbunden wird, im Interesse der Wissenschaft nur beklagen. Wir halten es für vollkommen überflüssig, diese Ansicht näher zu begründen; erst jüngt hat Strecker in diesen Blättern in seiner Untersuchung der Galläpfelgerbsäure dieses Thema in eingehender Weise besprochen. Und wenn nun von der Galläpfelgerbsäure, also

doch immerhin einer Säure, wenn auch einer schwachen, mehr wie acht verschiedene Bleisalze dargestellt worden sind, was soll man von dem Kreosot, einer vollkommen indifferenten Substanz, erwarten, und welche Anhaltspunkte wird da man für die Beurtheilung der Basicität der Verbindungen haben? Von einer definitiven Feststellung der Formel des Kreosots könnte sonach auch dann keine Rede sein, wenn ich auf dem von Völckel betretenen Wege zu denselben Resultaten gekommen wäre; da ich aber einen Körper von der empirischen Formel $C_{24}H_{15}O_4$ und Völckel einen solchen von der Formel $C_{24}H_{14}O_5$ fand, und unser Untersuchungsmaterial, gleichen Ursprungs, fast in allen vergleichbaren Puncten übereinstimmte, so liegt der Schlufs ziemlich nahe, dafs es eben *zwei* Körper von den erwähnten empirischen Formeln giebt, die auf dem angegebenen Wege aus dem käuflichen Kreosot erhalten werden können, von denen aber nach den vorliegenden Daten keiner derart characterisirt ist, dafs man ihn mit gröfserem Rechte für reiner halten könnte; denn in allen äufseren Eigenschaften übereinstimmend, unterscheiden sie sich nur durch eine geringe Differenz des specifischen Gewichtes, und wenn man es als einen Beweis geringerer Reinheit ansehen wollte, dafs mein Kreosot sich am Lichte allmälig etwas gelblich färbt, so müfste erst bewiesen werden, dafs das reine Kreosot zu denjenigen Verbindungen gehört, die am Lichte keine Veränderung erleiden, oder es wären Silbersalpeter, Quecksilberoxydul und Chlorsilber u. s. w. aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen. Welchen dieser beiden Körper man mit dem Namen Kreosot und wie den andern bezeichnen soll, ist ganz willkürlich und auch ziemlich gleichgültig, denn dafs das Kreosot Reichenbach's, so wie er es erhielt, *kein* chemisches Individuum ist, ist nun klar, und wie viele chemische Individuen aus ihm

erhalten werden können, und welche ihre Constitution ist, wäre erst noch zu ermitteln.

So geringen Werth ich von vornherein auf Bleioxydverbindungen legen konnte, so wollte ich doch nach Völckel's Angaben versuchen, ob sich aus meiner gereinigten Substanz nach seiner Methode eine constante Bleiverbindung darstellen lasse. Zu diesem Behufe löste ich 2 bis 3 Grm. meines Kreosots in absolutem Alkohol, vermischte die Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit und verdünnte die Lösung mit etwa 200 CC. Wasser. Auf Zusatz einer gleichfalls verdünnten und mit etwas Ammoniak vermischten Solution von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu dieser Lösung erfolgte ein in chlorsilberähnlichen Flocken sich ausscheidender käsiger weifser Niederschlag. Derselbe wurde auf einem bedeckten Filter ausgewaschen, zwischen Fliefspapier geprefst, zuerst über Schwefelsäure und dann bei 100° C. getrocknet.

1,215 Grm. dieses Niederschlages gaben 0,765 PbO + Pb und 0,243 Pb, sonach 0,784 PbO = 64,52 pC.

Die Formel $C_{24}H_{14}O_8$ + PbO + 2 PbO würde 64,80 pC. Bleioxyd verlangen.

So grofs übrigens diese Uebereinstimmung ist, so lege ich auf sie doch keinen gröfseren Werth, als sie verdient, nämlich einzig und allein den, dafs durch sie die mit allen übrigen Zusammensetzungsdifferenzen parallel gehende Differenz meines Objectes weiter constatirt wird.

Ich habe aber gefunden, dafs der Bleioxydgehalt des Niederschlages abhängig ist von der Modalität der Fällung, so, dafs bei partieller Fällung die ersteren Partieen des Niederschlags weniger Bleioxyd enthalten, wie die späteren. Ich habe ferner gefunden, dafs der Bleiniederschlag schon bei der Temperatur von 80 bis 90° C. seine Farbe ändert; anfänglich nämlich rein weifs, wird er allmälig grau, und die Temperatur längere Zeit auf 100° C. erhalten wird,

so zeigen sich hier und da schwärzliche Punkte, Umstände, die doch wohl auf eine partielle Zersetzung deuten. Ich habe mich endlich überzeugt, dafs die obige Bleiverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur Kreosot verliert und sich zersetzt; denn als ich diese Verbindung, die 64,52 pC. Bleioxyd gegeben hatte und die ich in einem verschlossenen Gläschen aufbewahrt hatte, nach etwa 14 Tagen zur weiteren Controle einer vollständigen Analyse unterwarf, erhielt ich 67,96 pC. Bleioxyd, 21,78 Kohlenstoff und 2,03 Wasserstoff, Zahlen, welche genau mit der empirischen Formel $C_{18}H_9O_5 + 3$ PbO stimmen. Endlich will ich noch bemerken, dafs auch das Auswaschen dieser Niederschläge sehr schwierig ist, und dafs von einem raschen Auswaschen derselben keine Rede sein kann, da es ungemein lange währt, bis dasselbe beendigt erscheint. Wie viel unter diesen Umständen auf die Darstellung einer Bleiverbindung zu geben ist, überlasse ich der Beurtheilung des Lesers.

Obgleich durch die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate die Differenz meines Kreosots von dem Völckel's aufser allen Zweifel gesetzt war, glaubte ich mich doch dabei nicht beruhigen zu dürfen, und unterwarf daher das Kreosot einer abermaligen Behandlung mit Kali.

Diefsmal ging die Auflösung in Kali ohne alle Abscheidung vor sich und es blieb auch bei der Verdünnung mit Wasser Alles gelöst. Das Kochen wurde vier Tage lang, jedesmal fünf Stunden ohne Unterbrechung, fortgesetzt. Die Löslichkeit des Uebergehenden in ganz verdünnter Kalilauge konnte aber diefsmal nicht mehr als Anhaltspunkt gelten, denn es war das Uebergehende gleich vom Beginne der Operation in sehr verdünnter Lauge löslich. Die Erscheinungen waren folgende :

Das am ersten Tage Uebergehende war trübe, zeigte an der Oberfläche einige Oeltropfen und färbte sich beim Stehen

an der Luft *nicht*. Das am zweiten und dritten Tage aber Ueberdestillirende ward an der Luft *wieder allmälig purpurviolett*. Diese schön purpurviolette Färbung trat *sogleich* ein, wenn ein paar Tropfen Kalilauge zugesetzt wurden; etwas Ammoniak (eine Spur) und Eisenchlorid bewirkte eine schmutzig violette Trübung und dann eine mifsfarbige Trübung. Am vierten Tage war das Destillat wieder farblos und es trat nun auch nach längerem Stehen und auf Zusatz von Kali keine Färbung mehr ein; die Operation wurde unterbrochen und nun ganz auf demselben Wege wie das erstemal das Kreosot ausgeschieden, destillirt und durch Rectification von Wasser befreit. Die Ausbeute betrug diefsmal etwa eine Unze gereinigten Productes, dessen allgemeine Eigenschaften mit denen des zuerst Erhaltenen übereinstimmten. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen :

0,334 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,9005 Kohlensäure und 0,231 Wasser. Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	73,53
Wasserstoff	7,68
Sauerstoff	18,79
	100,00.

Vergleichen wir diese Zahlen mit den obigen, so ergiebt sich eine Abnahme des Kohlenstoffs um nahezu 1,5 pC. bei einer sehr unbedeutenden Abnahme des Wasserstoffs, aber immer noch keine Uebereinstimmung mit Völckel's Zahlen. Es wurde daher die geringe Menge noch übrigen Materials einer abermaligen Behandlung mit Kali unterworfen. Die Erscheinungen waren genau dieselben wie oben. Auch diefsmal traten *nach etwa 5- bis 6stündigem Kochen die eigenthümlichen purpurvioletten Färbungen des Destillats auf* und auch das Verhalten desselben gegen Kali und Eisenchlorid und Ammoniak war dasselbe. Nach 18stündigem Kochen

wurde die Operation unterbrochen und das Kreosot ganz in derselben Weise abgeschieden und gereinigt, wie oben. Die ganze noch vorhandene Menge desselben betrug aber nach der Rectification nur mehr wenige Grammes. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,292 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,786 Kohlensäure und 0,203 Wasser.

0,337 Grm. gaben 0,911 Kohlensäure und 0,234 Wasser.

Diesen Zahlen entspricht folgende procentische Zusammensetzung und empirische Formel :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288	74,03	73,43	73,72
29 „	Wasserstoff	29	7,45	7,72	7,71
9 „	Sauerstoff	72	18,52	18,75	18,57
		389	100,00	100,00	100,00.

Es war sonach durch die dritte Behandlung mit Kalilauge eine wesentliche Aenderung in der Zusammensetzung des rückständigen Kreosots nicht bewirkt worden, obgleich die eigenthümlichen Charactere, welche auch diefsmal das Uebergehende zeigte, auf stattgefundene Zersetzungsvorgänge deuteten. Es gelang ferner durch 73 stündiges Kochen mit Kalilauge nicht, einen Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_4$ zu erhalten, wohl aber war dadurch ein Civilpfund Kreosot auf wenige Grammes zusammengeschmolzen.

Da diese geringe Menge aber eine weitere Verfolgung des Gegenstandes nicht mehr gestattete, so bleibt mir vor der Hand nichts übrig, als den Versuch zu machen, ob eine einigermafsen zufriedenstellende Deutung der vorstehenden Beobachtungen möglich ist. Zu diesem Zwecke müssen wir aber etwas weiter ausholen.

Wenn wir die Analysen, welche mit solchem Kreosot angestellt wurden, das nach Reichenbach's Methode und aus

Holztheer bereitet wurde, — mit einander vergleichen, so ergiebt sich, dafs dieselben sehr wenig mit einander übereinstimmen, und alle diese Analysen zeigen auch mit dem von Völckel dargestellten Kreosot keine Uebereinstimmung. Diefs macht nachstehende Zusammenstellung anschaulich.

	Ettling		v. Gorup-Besanez Mittel aus 8 Analysen	Deville			Völckel		
Kohlenstoff	75,72	74,53	75,21	72,30	72,54	71,92	72,48	72,53	72,35
Wasserstoff	7,80	7,87	7,92	7,60	7,60	8,16	7,04	7,10	7,16
Sauerstoff	16,48	17,60	16,87	20,10	19,86	19,92	20,48	20,37	20,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Mein und Ettling's Kreosot besafsen gleiche Zusammensetzung. Ettling's wurde von Reichenbach selbst dargestellt, meines aus derselben Fabrik bezogen, aus der das Kreosot Reichenbach's stammt. Die dritte der Analysen Deville's aber bezieht sich ebenfalls auf ein Kreosot, welches von Reichenbach selbst bereitet wurde, und die beiden ersten auf von Pelletier dargestelltes Kreosot *). Diese Analysen aber zeigen weder unter sich, noch mit den Analysen Ettling's und meinen, noch endlich mit denen Völckel's Uebereinstimmung. Während sie mit den letzteren gleichen Kohlenstoffgehalt ergaben, beträgt die Differenz im Wasserstoffgehalte an 1 pC.

Der sich hieraus ergebende Schlufs liegt nahe: das nach Reichenbach's Methode bereitete Kreosot besitzt keine constante Zusammensetzung, und es schwankt in den vorhandenen Analysen der Kohlenstoff von 75,82 bis 71,92 und der Wasserstoff von 8,16 bis 7,10. Wenn nun durch die bis nun vorliegenden Untersuchungen es aufser allen Zweifel gesetzt ist, dafs durch andauernde Behandlung mit Kalilauge das Kreosot ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff wird, so wird man

*) Ch. Gerhardt: Traité de Chimie organique. T. III, p. 18.

kaum irren, wenn man die verschiedene Zusammensetzung des Reichenbach'schen Kreosots sich daraus erklärt, dafs eben die Behandlung mit Kalilauge, welche ja in der Reichenbach'schen Methode eine Hauptrolle spielt, bei den verschiedenen Producten nicht gleich lange und unter gleichen Bedingungen fortgesetzt wurde. An diesem Schlusse ändert es nichts, wenn vielleicht eingewendet würde, dafs man für die Dauer der Behandlung mit Kali in der Löslichkeit des Productes in verdünnter Kalilauge einen festen Anhaltspunkt habe; denn obige Beobachtungen zeigen zur Genüge, dafs dieser Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Reinheit des Kreosots, oder besser für die Beurtheilung der Zusammensetzung desselben keinen Werth habe. Je länger daher das Kreosot mit Kalilauge entweder kochend, oder bei gewöhnlicher Temperatur behandelt worden war, desto niedriger wird sein Kohlen- und Wasserstoffgehalt sein. Woher nun diese Erscheinung?

Nach Völckel's Ansicht daher, weil durch die Behandlung mit Kalilauge gewisse das Kreosot begleitende und seinen Kohlen- und Wasserstoff erhöhende, sein specifisches Gewicht erniedrigende ölartige Körper umgeändert, zerstört und getrennt würden. Ich dagegen glaube, weil dadurch eine Veränderung des Kreosots selbst hervorgerufen wird, welche sich durch Austritt von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff zunächst characterisirt. Es ist nun freilich an mir, diesen Satz zu begründen. Die Begründung aber scheint mir in den von mir bei der Behandlung des Kreosots mit Kali beobachteten Erscheinungen zu liegen.

Um den Kohlenstoffgehalt meines Kreosots von 75 pC. auf 73,4 pC. herabzudrücken, mufste ich das Kochen mit Kali durch 73 Stunden fortsetzen, und es wurde dadurch ein Civilpfund meines Materials auf etwa 6 bis 8 Grm. reducirt. Wenn nun gleich durch das Uebergehen geringer Mengen

Kreosots mit dem Wasser während des Kochens, so wie durch die jedesmalige partielle Zersetzung des Kreosots bei der Rectification, so wie endlich durch die fractionirte Destillation, eine nicht ganz unbedeutende Verlustquelle gegeben ist, so ist doch sicherlich dieselbe nicht so bedeutend, ein so aufserordentliches Zusammenschwinden des Materials im Verhältnifs von etwa 80 : 1 zu erklären. Wären die Eigenschaften meines Kreosots von denen des Präparates Völckel's wesentlich abweichend, so könnte man sagen, es habe mein Kreosot meist nur solche Oele enthalten und nur sehr wenig wirkliches Kreosot; aber abgesehen von der etwas abweichenden Zusammensetzung, stimmten die Eigenschaften beider mit einander überein, und *sie gaben auch bei der Zersetzung durch Kalk nahezu gleich zusammengesetzte Zersetzungsproducte*, ja, Völckel zieht selbst den Schlufs, dafs die Differenz meiner Analysen darin gelegen sein mag, dafs mein Kreosot solche Oele noch enthielt, da es sich am Lichte färbte. Diese Färbung rühre aber von einem *kleinen Rückhalte* an diesen obengenannten flüchtigen Oelen her. Es bleibt sonach kaum eine andere Annahme, als die einer Zersetzung des Kreosots selbst, und zwar eine solche, deren Wirkungen mit denen der Verwesung, einer langsamen Verbrennung, oder etwa mit denen des Sauerstoffs auf alkalische Lösungen von Gallussäure, Pyrogallussäure und Ellagsäure übereinstimmen und bei welcher zwei neben einander erfolgende Phasen anzunehmen wären, eine Zersetzung nämlich, bei der ein gröfserer Theil des Materials fortlaufende und weitgehende Umänderungen erleidet, während ein zweiter kleinerer Theil nur erst wenig verändert wird. Bekanntlich aber gehören die trockene Destillation organischer Körper, so wie überhaupt die auf Einwirkung höherer Temperatur basirten Vorgänge zu denjenigen, welche die complexesten Zersetzungsvorgänge und namentlich solche veranlassen, bei welchen ein Theil des

sich zersetzenden Körpers erst eine geringe Veränderung erlitten hat, während ein anderer und gröfserer schon fast vollständig zerstört ist. In ähnlicher Weise dürfte die Zersetzung des Kreosots durch caustische Alkalien bei Gegenwart von Wasser und atmosphärischer Luft aufzufassen sein. Während ein Theil des Kreosots dadurch sehr weitgehend verändert und in Analogie mit anderen ähnlichen Zersetzungsvorgängen vielleicht in Kohlensäure, Wasser und verschiedene flüchtige Producte zerlegt wird, ist ein anderer Theil weniger verändert und zunächst ärmer an Wasserstoff und reicher an Sauerstoff geworden. Diese Annahme hat von vornherein nichts gegen sich, da es ja ein Fundamentalsatz ist, dafs die Alkalien die organischen Verbindungen zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft disponiren, und dadurch mannigfache Producte, worunter gewöhnlich auch Kohlensäure, erzeugt werden; sie wird aufserdem auch noch durch das allgemeine Verhalten des Kreosots, welches dasselbe übereinstimmend als eine sehr veränderliche Substanz erscheinen läfst, gestützt. In der That besitzt das Kreosot, mit Ausnahme der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, *viele Eigenschaften eines Aldehyds im weiteren Sinne*; es reducirt Silbersalze unter Abscheidung eines schönen Silberspiegels bei gelinder Erwärmung, es reducirt überhaupt alle edlen Metalloxyde und übermangansaure Salze, und es geht durch Oxydationsmittel, wie Silberoxyd und Salpetersäure, in Harze über; es wird ferner, wie ich gefunden habe, das Kreosot, über eine alkoholische Kalilösung destillirt, unter Bildung eines menthaähnlich riechenden Oeles partiell zersetzt; übereinstimmend wird angegeben (vgl. Gerhardt, *Traité de chim. org. T. III, p. 19*), dafs kalische Kreosotlösungen an der Luft und nach einiger Zeit sich bräunen; ich kann diese Thatsache nicht nur allein bestätigen, sondern ich habe aufserdem gefunden, dafs Kreosot, mit Kalihydrat

längere Zeit stehen gelassen, sich zu einer *schwarzblauen* schwerflüssigen Masse verdickt. Völckel und ich haben übereinstimmend beobachtet, dafs auch caustischer Kalk eine, wie es scheint, sehr complexe Zersetzung des Kreosots bewirkt, und wir beide fanden, dafs *bei jeder Destillation des Kreosots schon ein Theil desselben zersetzt wird* und ein stark gefärbter verdickter Rückstand bleibt. Wenn man nun noch in Erwägung zieht, dafs durch die Einwirkung schmelzenden Aetzkalis ebenfalls, wie ich beobachtete, Zersetzungen des Kreosots stattzufinden scheinen, so erschiene es wahrhaft unbegriflich, wenn eine nach allen Daten so leicht veränderliche Substanz der gleichzeitigen Einwirkung caustischer Alkalien, atmosphärischer Luft und erhöhter Temperatur, wenn dieselbe namentlich Tage lang fortgesetzt wird, widerstehen würde. Aber auch die von mir während der Einwirkung der kochenden Kalilauge beobachteten Erscheinungen sprechen für stattfindende Zersetzungsvorgänge. Nach längerem Kochen zeigte sich bei der ersten Behandlung eine Röthung des Destillates an der Luft und dasselbe wurde allmälig schön purpurviolett; die noch später übergehenden Antheile aber zeigten diese Erscheinung nicht mehr und das Destillat blieb farblos. Wurde hierauf die kalische Kreosotlösung in der Blase mit Schwefelsäure neutralisirt, so erfolgte heftiges Aufbrausen, obgleich kohlensäurefreie Kalilauge verwendet worden war. Bei der zweiten Behandlung trat abermals Röthung des Destillats und zwar erst nach mehrstündigem Kochen ein, welche allmälig in Purpurviolett überging. Diese schön purpurviolette Färbung trat aber sogleich ein, wenn ein Paar Tropfen Kalilauge zugesetzt wurden, und Eisenchlorid mit einer Spur Ammoniak bewirkte eine schmutzig violette Färbung. Diese Erscheinungen verschwanden bei länger fortgesetztem Kochen ebenfalls wieder, und die nachherige Neutralisation mit Schwefelsäure bewirkte auch diefsmal starkes

Aufbrausen. Die dritte Behandlung gab ganz ähnliche Resultate. Geht hieraus vor Allem hervor, dafs bei diesen Vorgängen Kohlensäure gebildet wird, so scheinen mir auch die übrigen Momente kaum eine andere Deutung übrig zu lassen, als die oben entwickelte. Wären die die Röthung des Destillats bedingenden Producte in meinem Kreosot bereits fertig gebildet gewesen, so wären sie sicherlich bei einer bestimmten Periode der Destillation ein für allemal übergegangen; wären sie ferner durch die Einwirkung des Kalis auf gewisse das Kreosot begleitende Stoffe entstanden, so ist nicht einzusehen, warum nicht die Bildung dieser Producte so lange fortgedauert haben sollte, als noch etwas von den sie erzeugenden Stoffen vorhanden war. Da aber ein Zeitpunkt kam, wo eine derartige Bildung nicht mehr stattfand und das Uebergehende wieder farblos blieb, dieselben Erscheinungen sich aber bei der zweiten und dritten Behandlung wiederholten, so scheint es, dafs sie eine bestimmte Phase der Zersetzung des Kreosots bezeichnen und derjenigen Reihe von Veränderungen angehören, welche die weiter fortgeschrittene Zersetzung eines Theils des Kreosots bezeichnen. Wird das rückständige Kreosot abermals mit Kali behandelt, so finden abermals ähnliche Zersetzungen des weniger veränderten Kreosots, eben des nun rückständigen statt und so fort. Einen weiteren Beleg meiner Ansicht finde ich in der Thatsache, dafs nach der dritten Behandlung mit Kali die Zusammensetzung des rückständigen Kreosots sich nicht geändert hatte, demungeachtet aber das Destillat sich nach mehrstündigem Kochen wieder röthete, sonach wieder Zersetzungen stattgefunden hatten. Wären diese Veränderungen durch dem Kreosot nicht eigenthümliche Stoffe hervorgerufen gewesen, so hätte das Kreosot bei der Analyse differente Zahlen ergeben müssen, während es so recht gut denkbar ist, dafs diefsmal die Einwirkung wohl so weit ging, um

einen Theil des Kreosots weitergehend zu zersetzen, aber vielleicht nicht lange genug fortgesetzt worden war, um auch den andern rückständigen in seiner Zusammensetzung wesentlich zu verändern.

Völckel hat durch die Behandlung seines Kreosots in der mehrfach erwähnten Weise einen Körper von der empirischen Formel $C_{24}H_{14}O_{5}$ erhalten; dafs auch ich, wenn ich mit gröfseren Mengen Material gearbeitet hätte, einen solchen würde erhalten haben, scheint mir kaum mehr einem Zweifel zu unterliegen. Vergleicht man die Formel des von mir nach der ersten Behandlung mit Kali erhaltenen Körpers : $C_{24}H_{15}O_{4}$ mit der Völckel's, so ergiebt sich eine sehr einfache Beziehung derselben zu einander, sie unterscheiden sich einzig allein durch 1 Aeq. H — und 1 Aeq. O +, sonach würde aus meinem Körper durch Austritt und Oxydation eines Aequivalents H und Eintritt eines Aequivalents O der Körper Völckel's entstehen. Der von mir aber nach der zweiten Behandlung mit Kali erhaltene Körper liegt in seiner Zusammensetzung gerade in der Mitte von beiden, er läfst sich nämlich nahezu auf den Ausdruck $C_{24}H_{14\frac{1}{2}}O_{4\frac{1}{2}}$ zurückführen, so dafs in dieser stetigen und stufenweisen Oxydation und Dehydrogenisation des Kreosots ein weiterer Stützpunkt meiner Ansicht läge.

Es fragt sich nun, liefse sich das Kreosot von der Formel : $C_{24}H_{14}O_{5}$ durch fortgesetzte Behandlung mit Kali noch höher oxydiren? Die vorstehenden Beobachtungen geben einem Zweifel in dieser Beziehung schwerlich Raum, und ich glaube sogar, dafs man auf diesem Wege vielleicht dazu kommen würde, aus dem Kreosot einen Körper zu erhalten, dessen grofse Uebereinstimmung mit dem Kreosot die Chemiker frappirte. Ich meine das *Guajacol*.

Völckel, der sich mit diesem Körper zuletzt beschäftigte*),

---

*) Diese Annalen LXXXIX, 345 ff.

giebt ihm die Formel $C_{15}H_8O_4$. Er reinigte das Guajacol in derselben Weise wie sein Kreosot, und bestätigt die grofse Analogie der Eigenschaften beider. Ich glaube nicht, dafs heute noch eine Formel, die eine unpaare Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten ergiebt, einen anderen Werth beanspruchen kann, als den, der gefundenen Zusammensetzung einen einfacheren Ausdruck zu geben. Aus der von Völckel für das Guajacol gefundenen Zusammensetzung aber läfst sich eine mit dem Resultate der Analyse eben so gut stimmende andere Formel berechnen, die das Guajacol mit dem Kreosot in einer einfachen Beziehung stehend erscheinen liefse, nämlich die Formel $C_{48}H_{25}O_{13}$; sie verlangt :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
48 Aeq. Kohlenstoff	288	69,06	68,89	68,96
25 „ Wasserstoff	25	6,00	6,36	6,43
13 „ Sauerstoff	104	24,94	24,75	24,61
	417	100,00	100,00	100,00.

Die Formel Völckel's verlangt 69,23 pC. Kohlenstoff und 6,15 Wasserstoff, giebt also nicht geringere Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen. Nehmen wir eine allmälige Oxydation des Kreosots in der obigen Weise an, so wäre dann das Guajacol ein Glied in der Reihe dieser Vorgänge. Wir hätten dann :

$C_{24}H_{15}O_4$ mein Kreosot nach erster Behandlung mit Kalilauge,
$C_{24}H_{14\frac{1}{2}}O_{4\frac{1}{2}}$ „ „ „ zweiter „ „ „
$C_{24}H_{14}O_5$ Völckel's Kreosot,
$C_{24}H_{13\frac{1}{2}}O_{5\frac{1}{2}}$ } fehlend.
$C_{24}H_{13}O_6$ }
$C_{24}H_{12\frac{1}{2}}O_{6\frac{1}{2}}$ Guajacol.

Aufser dem Guajacol gehört noch das *Carvacrol* zu den dem Kreosot offenbar sehr verwandten Stoffen. Schweizer

giebt ihm die Formel $C_{26}H_{18}O_2$. Diese Formel steht zu der von mir für das nicht mit Kali gekochte Kreosot berechneten und auf die chlorhaltigen Zersetzungsproducte gestützten Formel in sehr einfachen Verhältnissen : $C_{26}H_{18}O_2 - 2H + 2O = C_{26}H_{16}O_4$. Diefs scheint mir insofern erwähnenswerth zu sein, als ein Uebergang auch des Carvacrols in Kreosot u. s. w. durch Oxydationsvorgänge im Bereiche einer gewissen Wahrscheinlichkeit läge.

Obgleich die so eben mitgetheilten Ansichten einigen Ankergrund in meinen Beobachtungen finden dürften, so bin ich doch weit entfernt, sie für mehr ausgeben zu wollen, als was sie sind : Hypothesen, und sie als etwas anderes zu betrachten denn als Gedanken, vielleicht nicht ungeeignet, nachfolgenden Forschern neue Wege und Gesichtspunkte anzudeuten. Mögen sich die von mir aufgestellten Gesichtspunkte bestätigen oder nicht, jedenfalls wird ihre experimentelle Beleuchtung der Wissenschaft Nutzen und in das dunkle Gebiet der fraglichen Vorgänge mehr Licht bringen. Mir selbst gestatten es meine Verhältnisse nicht, diesen Gegenstand vor der Hand weiter zu verfolgen.

Ich halte es übrigens für meine Pflicht, bevor ich diese Mittheilungen schliefse, zu erklären, dafs mir nichts ferner liegt, als durch selbe den Werth der verdienstlichen Untersuchungen Völckel's im Geringsten schmälern zu wollen, und wenn ich durch dieselben die Frage über die Constitution des Kreosots nicht erledigt hielt, so habe ich eben so wenig die Prätention, durch die meinigen ein solches Resultat erzielt zu haben. Vielmehr glaube ich, und Herr Völckel wird hierin gewifs mit mir einverstanden sein, dafs auch nach unseren beiderseitigen Untersuchungen unseren Nachfolgern noch ein sehr dankbares Feld der Beobachtung gegeben ist, denn in Bezug auf die Constitution des Kreosots finden sie so gut wie Alles — noch zu thun. Es wird sich dabei

auch sicherlich herausstellen, wie die bis jetzt nicht erklärbare Thatsache zu deuten ist, dafs durch Oxydation meines Kreosots durch Silberoxyd ein mit Völckel's Kreosot *isomeres Harz* erhalten wurde.

Beiträge zur chemischen Kenntnifs des Fötuslebens; von Prof. *Schlofsberger* in Tübingen.

Ein vollendetes Verständnifs des Gewordenen, Fertigen besteht nicht ohne Kenntnifs seines Entstehens und Reifens. Die Lehre vom feineren Bau des Thierkörpers hat erst von der Zeit an reifsendere Fortschritte gemacht und sicherere allgemeine Gesichtspunkte gewonnen, seit die Anatomen der *Entwicklung* der Gewebe ihre eifrigsten Bemühungen zuwandten, und die genetische Methode ist nunmehr in der organischen Formenlehre für alle Zeiten eingebürgert.

Zu einer *chemischen* Entwicklungsgeschichte fehlen aber noch nahezu alle thatsächlichen Anhaltspunkte, so dafs auch nicht die Grundlinien einer embryonalen Mischungslehre vorliegen. Darum dürften die nachstehenden Untersuchungen, zu denen mir die Ausarbeitung meiner vergleichenden Thierchemie den nächsten Anlafs gab, trotz ihres fragmentarischen Characters nicht ganz unwillkommen sein. Sie beschränken sich zunächst auf vier Embryonen von Kühen, welche ich vollkommen frisch, noch im unverletzten Uterus eingeschlossen und im Alter von 4, 6, 10 und 20 Wochen zur Untersuchung erhielt (drei davon verdanke ich der Güte des Hrn. Med.-Raths Hering). An den zu berichtenden Analysen betheiligten sich mit Eifer und Sorgfalt meine beiden Assistenten, die Herren Hauff und Vogtenberger von hier, sowie Herr med. stud. Stayer von Stuttgart.

I. Die Uterinmilch der Wiederkäuer.

Zur Untersuchung der Fötusnahrung giebt es wohl kein taugliclieres Object, als das Secret der eigenthümlichen Drüsen auf der Innenfläche des zweihörnigen Uterus der Wiederkäuer. In die Vertiefungen dieser Drüsen senken sich bekanntlich die zahlreichen Gefäfszotten ein, welche bei den Wiederkäuern statt der Placenta fungiren (Cotyledonen), ohne dafs ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den fötalen und mütterlichen Gefäfsen irgend stattfände (v. Baer, Flourens, v. Rapp).

Das Secret wird durch leichtes Abschaben und sanften Druck auf die Uterindrüsen gewonnen, nachdem die Chorionzotten behutsam herausgezogen worden sind. So konnte es mehrmals ohne jede sichtbare Beimengung von Blutstreifen erhalten werden, welche natürlich bei stärkerem Druck nicht ausbleiben. Ein solcher stärkerer Druck war wohl die Veranlassung, warum Prevost und Morin (Mém. de la société phys. d'hist. nat. de Genève, Tom. IX) von ihm einen Gehalt an Faserstoff und Blutfarbstoff angeben.

Sein Ansehen ist das der Milch oder des Chylus, seine Consistenz rahmähnlich. Da es an der Luft bald noch dicker wird und dann bei Wasserzusatz flockig erschien, vermuthete ich gleichfalls einen Gehalt an Faserstoff. Allein auch nach längerem Stehen konnten unter dem Mikroscop in dem mit Wasser aufgerührten Secret keine amorphen Massen erkannt werden, welche auf einen spontan gerinnenden Proteïnkörper hingewiesen hätten. Die Verdichtung rührte also von der Eintrocknung her. Der *Wiederkäuerfötus erhält demzufolge* (so wenig wie der Säugling des Menschen und der Säugethiere) *kein Fibrin in seiner Nahrung zugeführt*.

Dagegen zeigte das *Mikroscop* in dem Fluidum eine beträchtliche Menge geformter Elemente neben einzelnen Fett-

tröpfchen und Molecularkörnern aufgeschwemmt, welche das chylöse Ansehen und die dickliche Consistenz bedingen. Neben deutlich zelligen Gebilden glaube ich noch freie Kerne und Körnerconglomerate von dem Aussehen der Entzündungskugeln oder der Colostrumkörper wahrgenommen zu haben. In den rundlichen oder polygonalen Zellen (Epithelien) traten auf Essigsäure 1, meist aber 2 oder 3 Kerne hervor. Durch Kali verschwanden die Kerne und Zellen, und es wurden dunkele Körner sichtbar, welche sich in Aether lösten.

Das Secret war geruchlos und reagirte in allen vier Fällen deutlich, wenn auch schwach, *sauer*. Ich wurde dadurch an die häufig saure Reaction der Kuhmilch erinnert, dagegen fand ich die Reaction des Mageninhaltes des Fötus sowie des Fruchtwassers immer etwas alkalisch. Mit Wasser verdünnt und aufgekocht lieferte das Secret ein ansehnliches, rein weifses, flockiges Gerinsel — *Eiweifs*. In dem farblosen Filtrat erzeugten weder Essigsäure noch Ferrocyankalium eine Fällung, dagegen wurden daraus durch Gallusinfusion weifsliche Flocken niedergeschlagen. Das Filtrat gab weder beim Kochen mit Kali allein, noch mit Kupfervitriol und Kali irgend eine Reaction auf Zucker. Ich wiederholte diese Prüfung in drei Fällen, immer mit dem gleichen Erfolg: *Abwesenheit von Zucker*. Das alkoholische Extract enthielt viel Fett, hauptsächlich in flüssiger Form; beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte es den Geruch von Butter-Essigsäure. Die Untersuchung auf Milchsäure ist noch nicht vollendet.

Die völlige Einäscherung des Secrets gelang nur schwierig. Die Asche war halbgeschmolzen und enthielt, soweit ihre sehr geringe Menge eine Prüfung gestattete: Phosphorsäure, Alkalien, Kalk, eine Spur Chlor und Eisenoxyd.

Die quantitative Analyse ergab:

	a. Beim Fötus von 6 Wochen:	b. Beim Fötus von 20 Wochen:	
Wasser	88,07	88,03	bei 120°
Festen Rückstand . . .	11,93	11,97	getrocknet
	100,00	100,00	
Fett	1,59	1,52	
Asche	0,71	0,70	
Eiweifs sammt zelligen Gebilden u. Extractivmaterien	9,63	9,57.	

Bemerkenswerth ist die beinahe vollkommene Uebereinstimmung der beiden Secrete aus immerhin ziemlich auseinander liegenden Perioden des Fötuslebens.

Vergleichen wir nun die *Uterinabsonderung* der trächtigen Kuh mit deren *Brustdrüsensecret*. In Betreff der mancherlei aufgeschwemmten mikroscopischen Gebilde steht jene dem Colostrum nahe, während bekanntlich die ausgebildete Milch nur Butterkügelchen enthält. Das Colostrum ist dagegen um 6 bis 10 pC. Wasser ärmer (nach Simon's und Boussingault's Analysen), während die normale Kuhmilch nicht selten einen ganz ähnlich grofsen Wassergehalt zeigt. Der Mangel an Zucker ist für das Uterinsecret characteristisch, übrigens soll auch das Colostrum ärmer an Zucker sein, denn die Milch. Der Fettgehalt ist am niedersten in der Uterinabsonderung, steigt im Colostrum auf 2,6 pC., in der Kuhmilch durchschnittlich auf 3,9 pC. Die Anwesenheit von Albumen bildet wieder einen Uebergang zum Colostrum, welchem aber gewöhnlich das Caseïn auch nicht gänzlich abgeht. Der Gehalt an Salzen ist ganz übereinstimmend mit dem der Milch.

Die *Nahrung des Fötus* ist nach *Vorstehendem weit ärmer an Respirationsmitteln* (entsprechend wohl seiner *geringeren Respiration*), als die *Nahrung des neugeborenen Thiers; sie ist dagegen reich an plastischem Nährstoff (Albumen).*

II. Schleimstoff im Fötusmagen.

Die Mägen der vier Kuhfötuse waren alle mit einer klaren, gelblichen, fadenziehenden, schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit erfüllt. Ich untersuchte dieselbe genauer bei dem Fötus von 20 Wochen, wo ihre Menge einen halben Schoppen betrug. Dieselbe war beinahe geruchlos, von 1015 spec. Gewicht und in hohem Grad zäh, *fadenziehend*. Kochen erzeugte in ihr keine Trübung, dagegen fällte *Essigsäure einen reichlichen gallertigen Niederschlag*, der auch beim Erhitzen mit überschüssiger Essigsäure ungelöst blieb, und sich dabei zu einem oben aufschwimmenden Klumpen ballte. Mit dem Ausfällen dieser Materie durch Essigsäure oder Alkohol war die fadenziehende Eigenschaft der Flüssigkeit aufgehoben. Offenbar war hier flüssiger Schleimstoff (Scherer) zugegen gewesen. Sublimat und Alaunlösung gaben in der Magenflüssigkeit keinen Niederschlag; dagegen präcipitirte Gerbsäure reichlich; diese Fällung fand aber auch noch statt, nachdem der Schleimstoff abgeschieden war, gehörte also einer anderen organischen Materie an. Die quantitative Analyse gab :

Wasser	98,6
Feste Stoffe	1,4
	100,0
Schleimstoff	0,44
Salze	0,96
Durch Gerbsäure fällbare Materie	0,10.

Von besonderem Interesse war mir im vorliegenden Falle die wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Mageninhalt und der Amniosflüssigkeit. Letztere war nämlich bei dem 20wöchigen Fötus sehr concentrirt (1025 spec. Gewicht), ent-

hielt viel Eiweifs, war aber nicht fadenziehend, hatte keinen Schleimstoff. Damit soll die Möglichkeit nicht geläugnet werden, dafs Amniosflüssigkeit *zuweilen* in den Fötusmagen gelangt (beim menschlichen Fötus scheint sie erwiesen, weil man schon Fötushaare im Magen antraf); in unserem Fall war es nachweisbar *nicht* der Fall.

Das Magencontentum eines 10wöchigen Fötus war in hohem Grad ärmer an Schleimstoff; es finden also beträchtliche Unterschiede im Gehalt daran statt. Der aus dem ersterwähnten Magensecret abgeschiedene, mit Essigsäure ausgekochte Schleimstoff wurde durch Verpuffen mit reinem Kalihydrat und Salpeter auf Schwefel geprüft, aber keiner entdeckt.

Noch knüpfe ich hier den Bericht über einen Versuch mit dem *Labmagen* des 20wöchigen Fötus an, der ziemlich geröthet erschien, während die übrigen Mägen desselben ganz blafs und blutleer waren. Ich legte den abgewaschenen Labmagen in frisch gemolkene Milch, von der eine zweite Probe für sich aufbewahrt wurde. In 8 Stunden (bei 20°, heifser Sommertag) war die Milch durch den Labmagen in eine *steife Gallerte* verwandelt, während die Probe ohne Lab durchaus keine Gerinnung zeigte. *Folglich besitzt schon der Fötusmagen dieses merkwürdige Vermögen des Kälberlabs.*

Der dünne Darm enthielt einen gelben Schleim, der mit Salpetersäure sehr schön das bekannte Farbenspiel des Biliphäeins ergab. Mit Zucker und Schwefelsäure wurde er purpurn; ich lasse aber vorläufig dahin gestellt, ob eine Gallensäure oder ein eiweifsartiger Körper die Veranlassung dazu gab.

III. Wasser- und Fettgehalt einiger Fötustheile.

A. *Wasser* in 100 Theilen (Trocknung stets bei 120°).

	a. Fötus von 4 Wochen	b. Fötus von 6 Wochen	c. Fötus von 20 Wochen
Gehirn	91,7		
Herzmuskel	88,2	89,9	89,07
Andere Muskeln	91,4	92,0	87,14
Lunge	90,0	89,9	86,01
Augapfel	90,1		
Leber		83,4	83,41
Milz			81,32
Thymus			83,74.

Das *Blut* enthielt beim 6wöchigen Fötus 82,8, beim 20wöchigen 80,65 pC. Wasser. Die Galle bei letzterem 86,55 pC.

Neben dem Wasserreichthum der Fötusorgane, der zu erwarten stand, weisen die mitgetheilten Ziffern nach, dafs sehr *viele Fötusgewebe weit wässeriger sind als sein Blut;* gerade die blutreichsten Fötusorgane sind die wasserärmsten. (Ich habe schon früher einmal gezeigt, dafs das Gehirn des Neugeborenen wasserreicher ist als sein Blut; selbst beim erwachsenen Menschen ist die Rindensubstanz des Gehirns wässeriger als das Blut.)

Noch reihe ich einige Wasserbestimmungen an, die an einem sogleich *nach der Geburt* durch Untertauchen des Kopfes unter Wasser getödteten Hunde ausgeführt wurden : Gehirn 90 pC., Milz 80,0 pC., Muskel 82,4 pC., Herzmuskel 82,3 pC.

B. *Fettgehalt.*

Die Zahl der hierüber von uns angestellten Bestimmungen ist noch wenig zahlreich; vielleicht kann ich sie in

Bälde erweitern, da auch sie für die Physiologie des Fötus von Interesse sein dürften.

	a. Fötus von 4 Wochen	b. Fötus von 6 Wochen	c. Fötus von 20 Wochen
Herzmuskel	1,3	1,7	
Augapfel	0,9		
Muskel	1,7	0,9	0,75
Blut			0,2 bis 0,09
Galle			0,95.

An dem *Blute* des 20wöchigen Fötus konnte ich auch nach 24stündigem Stehen *kein Fibringerinnsel* bemerken. Schon Jennings hatte angegeben, dafs das Fötalblut kein oder nur sehr wenig Faserstoff enthalte. Ich werde später diesem wichtigen Punkte alle Aufmerksamkeit widmen. Das durch Kochen mit einer Spur Essigsäure erhaltene Gerinnsel des Blutes (Albumin mit Hämatoglobulin) betrug 14,69 pC.

Die Sehnenanlagen, das Bindegewebe und Hautstücke des 6wöchigen Fötus wurden im Papin'schen Topf bei vier Atmosphären mit Wasser eine volle Stunde gekocht. Die gelbgefärbte Lösung, von dem gröfstentheils Ungelösten abgegossen und eingedickt, gelatinirte nicht, leimte nicht, gab aber Fällungen mit Gerbsäure und besonders essigsaurem Bleioxyd. Schon Schwann hatte gefunden, dafs unreifes Bindegewebe keinen ächten Leim liefert.

IV. Amniosflüssigkeit.

Dieselbe verhielt sich bei den Fötusen von 4, 6 und 10 Wochen nahezu identisch, war sehr arm an organischen Substanzen, von schwachem Geruch, alkalischer Reaction; schäumte beim Schütteln, gab beim Abdampfen Häute (daher wohl früher angegeben worden, dafs sie Caseïn enthalte), auch beim Faulen bildete sich auf ihr eine weifse Haut (ohne Tripelphosphatkrystalle). Weder durch Kochen allein noch mit

Essigsäure wurde sie gefällt, kaum dafs eine Trübung dabei entstand. Durch Lab gerann sie nicht. Durch Kochen mit Chlorcalcium entstand eine Trübung. Mineralsäuren fällten nichts. Alkohol bewirkte nur die geringste Trübung. Sublimat gab gar keine Veränderung, eben so wenig Ferrocyankalium. Nur Galläpfelabkochung und Bleiessig fällten reichlich. Ich möchte nach diesen Ergebnissen durchaus kein Urtheil über die Natur der organischen Materie in diesen Flüssigkeiten fällen. — Sie waren *nicht fadenziehend;* ihr spec. Gewicht war 1011, 1012, 1014.

Sehr abweichend, offenbar pathisch verändert, war das Fruchtwasser des 20wöchigen Fötus. Dasselbe war sehr trüb, flockig, sedimentirte stark beim Stehen, gab schon beim Kochen allein, vorzüglich aber auf Ansäuerung *reichliche Fällung* und zeigte das hohe spec. Gewicht 1025. Die innere Fläche der Eihäute war in diesem Fall überall mit festsitzenden weifslichen Exsudaten besetzt, die übrigens auch in den anderen Exemplaren nicht ganz fehlten.

Analysen der Amniosflüssigkeiten :

	Fötus von 4 Wochen	Fötus von 6 Wochen	Fötus von 10 Wochen	Fötus von 20 Wochen
Wasser	98,93	98,86	98,84	96,38
Feste Stoffe	1,07	1,14	1,16	3,62
	100,00	100,00	100,00	100,00
Organ. Substanz	0,14	0,18		2,93
Salze	0,93	0,96		0,69.

Die wässerigen und alkoholischen Extracte gröfserer Mengen der Uterinmilch und der Amniosflüssigkeit habe ich noch in Arbeit, und werde darüber im Falle bemerkenswerther Erfunde ein andermal berichten. Bis jetzt gelang es mir nicht, in letzterer Harnstoff nachzuweisen.

Wird die Milch durch Stagnation in der Milchdrüse sauer?

besprochen von *Demselben.*

Unlängst wurden (in Virchow's Arch. Bd. VII, S. 322) durch Herrn Prof. Fraas in München Versuche und Vermuthungen über die Verschiedenheiten in der Reaction der *Kuhmilch* veröffentlicht. Derselbe bestätigte dabei die von mir vor zwei Jahren (diese Annalen LXXXVII, 317 bis 324) festgestellte Thatsache, dafs diese Milch, auch wenn sie völlig frisch und von gesunden Thieren untersucht wird, häufig sauer reagirt. Ueber eine der wichtigsten Fragen, die sich an meine Beobachtungen knüpft, über die Frage nämlich, ob in diesen Fällen die Milch schon sauer abgesondert werde, oder nur ungewöhnlich schnell, also im Euter erst, sich säure, hatte ich keine Entscheidung abgeben mögen, weil mir damals die sichere thatsächliche Grundlage dazu fehlte.

Dagegen hatte Hermbstädt schon vor 40 Jahren die Hypothese aufgestellt, die Milch untergehe bei längerem Verweilen im Euter eine saure Gährung. Hatte diese Meinung auch nie grofsen Anklang gefunden, so konnte sie doch nicht als sicher widerlegt angesehen werden, trotz mehrfachen Widerspruchs, und so finden wir sie von Fraas in der Eingangs erwähnten Abhandlung wiederum aufgefrischt. Es schien mir defshalb eine thatsächliche Kritik dieser Vermuthung schon an sich und wegen der practischen Bedeutung dieses Gegenstandes (für die Kinderdiät u. s. w.) zeitgemäfs, überdiefs aber auch noch von allgemeinerem Interesse für die *Lehre von der Secretion.* Ist doch die letztere so arm an positiven Kenntnissen in Betreff der Frage, ob ein fertiges Secret *innerhalb des secernirenden Organes selbst* qualitative

Mischungsabänderungen erfährt, oder unter Umständen erfahren kann.

Prüfen wir zuerst, ehe wir unsere Beobachtungen sprechen lassen, die zu Gunsten einer sauren Milchgährung innerhalb des Euters vorgebrachten Gründe :

1) Hermbstädt will die saure Reaction nur an *Morgenmilch* gefunden haben, nie an der Abendmilch. Aehnlicherweise berichtet Fraas, dafs er die Frühmilch wenigstens häufiger sauer angetroffen habe. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür scheint ihnen die, dafs die Morgenmilch am längsten im Euter verweilt habe.

Hermbstädt's Angabe ist aber durchaus unrichtig; die Abendmilch wird sehr oft auch sauer angetroffen. Selbst die Angabe von Fraas, dafs die Morgenmilch *häufiger* sauer sei, fand sich in zu Hohenheim angestellten Versuchen nicht bestätigt. — Aufserdem läfst sich mit allem Grunde gegen jene Hypothese einwenden, dafs *nie* ein Euter völlig ausgemolken wird, sondern stets Milchreste zurückbleiben, welche wenn sie innerhalb des Euters Ferment erzeugen und so die saure Gährung einleiten könnten, die Milch eigentlich immer sauer erscheinen lassen müfsten. Fraas sucht eine Beobachtung bei einer drei Wochen lang säugenden Kuh, die von ihrem Kalbe beliebig ausgetrunken wurde und in 10 Proben saure Milch gab, damit zu erklären, dafs das Kalb „wohl nie die letzten Reste austrank". Solche Reste werden aber immer vorkommen, so gut beim Aussaugen als beim Ausmelken; könnten sie im Euter zu Fermenten für die Milchsäurebildung werden, so müfste daher die Milch *stets* sauer sein, *ob die Menge jener Ueberreste grofs oder klein ist* (nach dem Gesetze der Fermentwirkungen).

Ich habe in meiner Abhandlung (1853) gezeigt, dafs die grofsen Schwankungen in der Reaction der Milch nur bei den Pflanzenfressern bemerkt werden, während die mensch-

liche Milch im normalen Zustand nie und die der Fleischfresser immer sauer ist. Die Untersuchungszeiten bei den Beobachtungen, die zu diesem Ergebnifs führten, waren die verschiedensten, nie aber hatte die Milch ungewöhnlich lange in ihrem Absonderungsorgan zugebracht. Die Hermbstädt-Fraas'sche Theorie könnte sich in diesem Punkte allerdings mit der Annahme helfen, dafs die saure Gährung innerhalb der Milchdrüsen des Menschen und verschiedener Thiere mit differenter Schnelligkeit vor sich gehe; die Ursachen hiervon könnten in der Verschiedenartigkeit der stickstoffigen Bestandtheile verschiedener Milchsorten liegen, oder aber in der abweichenden Einwirkung der Drüsensubstanz bei verschiedenen Säugethieren. Wir wollen diese Möglichkeiten nicht völlig in Abrede ziehen, werden aber zeigen, dafs durchaus kein zwingender Grund zu ihrer Annahme vorliegt, indem der ganzen Lehre von der Milchgährung im Euter der factische Boden fehlt.

2) Ein Versuch von Fraas: Eine Pinzgauer Kuh, die sechsmal an Einem Tag gemolken wurde, gab jedesmal alkalische Milch. Als man das Melken 24 Stunden aussetzte, wurde die erste Mafs der neu entleerten Milch alkalisch, die letzte aber entschieden sauer gefunden.

Die Beweiskraft dieser Beobachtung scheint mir mehr als zweifelhaft. Erstens betrifft letztere einen völlig vereinzelten Fall, und hernach erlaubt derselbe gar keine Folgerung. Wenn im Euter überhaupt eine saure Gährung eintritt, warum soll sie nicht die Gesammtmenge des angesammelten Secretes ergreifen? Es ist wohl begreiflich, dafs die verschiedenen Portionen von Milch bei demselben Melken quantitative Unterschiede zeigen (Reiset; aus physikalischen Gründen); dagegen wäre sicher schwer zu erklären, wie in demselben Euter alkalische und saure Milch gleichzeitig vorhanden sein sollten.

Die *von mir gesammelten Thatsachen widersprechen* nun auch dieser *Säuerung der Milch bei langem Verweilen im Euter* des lebenden Thieres *durchgängig*, selbst in Fällen, in denen die Stagnation des Secretes aufserordentlich lange gedauert hatte.

Da ich selbst nur Einen Fall seither beobachten konnte, ersuchte ich meinen Freund, Herrn Prof. Rueff in Hohenheim, um eine Reihe von Versuchen an *Thieren*, und da mir der Gegenstand auch für die Ernährung kleiner Kinder an der Mutterbrust Wichtigkeit zu haben schien, stellte ich an Herrn Hofrath Elsäfser die Bitte um vergleichende Beobachtungen am *Menschen*. Beide willfahrten mit höchst dankenswerther Bereitwilligkeit meinem Wunsche.

I. Beobachtungen an Kühen:

1) Eine 12jährige Kuh, Simmenthaler Vollblut.

Den 25. Februar Morgens 6 Uhr das letztemal nach der gewöhnlichen Praxis in Betreff der Melkzeit gemolken:

Milch aus den vorderen Strichen *neutral*; ebenso die aus den hinteren Strichen. Nun unterblieb das Melken bis zum 26. Februar Mittags 11 Uhr, *also 29 Stunden*.

Milch aus beiderlei Strichen *neutral*.

2) Den 27. Februar um 10 Uhr wieder gemolken, also nach *wiederholter 23stündiger* Stagnation: Die Milch aus beiden Strichen *wiederum neutral*.

3) Eine andere Kuh, derselben Raçe angehörig:

Den 26. Morgens 6 Uhr zum letztenmal in der gewöhnlichen Zeit gemolken:

Die Milch in beiderlei Strichen *säuerlich*.

Dann Stagnation bis zum 27. um 11 Uhr, also wieder 29 Stunden:

Die Milch in beiderlei Strichen *säuerlich*.

4) Eine andere Kuh, Albraçe.

Den 23. Morgens 7 Uhr das letztemal in gewöhnlicher Weise gemolken:

Milch in beiderlei Strichen neutral.

Nun Stagnation bis zum 27. um 10 Uhr, also *vier volle Tage lang*:

Milch in beiderlei Strichen neutral.

5) Ich selbst hatte Gelegenheit, die Milch einer Kuh zu untersuchen, welche 14 Tage lang ungemolken blieb. Dieselbe war sehr alkalisch und sehr dick, fadenziehend.

II. Beobachtungen am Menschen.

Es wurde im Stuttgarter Gebärhaus die Milch von sieben Wöchnerinnen, in verschiedenen Zeiten nach der Entbindung, genau geprüft; dieselben hatten aus sehr mannigfachen Ursachen (wegen Tod des Kindes, wegen schlechter Beschaffenheit oder Wundsein der Warzen u. s. w.) das Säugen entweder gar nicht anfangen können oder unterbrechen müssen. Trotzdem, dafs *die Stagnation des Secretes 2 bis 8 Tage gedauert hatte, reagirte doch in allen Fällen die Milch deutlich alkalisch.*

Die vorstehenden Thatsachen gestatten die Folgerung, dafs beim Verweilen der Milch im Euter unter normalen Verhältnissen keine Säuerung derselben eintritt; ob Krankheiten hiervon Ausnahmen bedingen, lasse ich dahingestellt. In den zahlreichen Fällen der sauren Beschaffenheit frischer Milch wird demnach die Milch wohl schon sauer aus dem Blute ausgeschieden. Ich bin fortwährend der Ansicht, dafs gegenwärtig eine Interpretation der letzteren Thatsache *nicht* sicher gegeben werden kann. Die bis jetzt darüber aufgestellten zahlreichen Vermuthungen sind, ungeachtet sie sich alle auf Beobachtungen berufen, meist widersprechend, jedenfalls nirgends sicher erwiesen und auf alle Fälle anwendbar. Namentlich ersehen wir noch gar keinen Zusammenhang zwischen den etwaigen ursächlichen Momenten der normal sauren

Beschaffenheit der Milch der Fleischfresser, und der blofs häufig sauren Reaction der Milch unserer pflanzenfressenden Hausthiere.

Zum Schlusse will ich nicht übergehen, auf eine zahlreiche Reihe von Untersuchungen über die Reaction der Kuhmilch (vom Sanitätsrath Mayer in den Verhandl. der Berliner Gesellschaft für Geburtsh. 1846, S. 64) hinzuweisen, die mir bei Abfassung meiner früheren Abhandlung nicht bekannt geworden war. Mayer fand die Milch von Kühen in der Umgegend von Berlin, bei der verschiedensten Fütterung, bei frisch- und altmilchenden, bei alten und jungen Thieren — *fast ausnahmslose sauer* und vermuthet, dafs namentlich die Fütterung mit Schlempe zur stärkeren Säurebildung Veranlassung gebe. Derselbe ausgezeichnete Practiker leidet zahlreiche Erkrankungen kleiner Kinder (besonders Durchfälle und Brechdurchfälle) vor der so häufigen sauren Beschaffenheit der Kuhmilch ab, da ja die für den menschlichen Säugling von der Natur bestimmte Milch normal alkalisch sei. Wenn man auch manche theoretische Bedenken hiegegen haben könnte (da nach unseren heutigen Kenntnissen wohl jede Milch im Magen schnell Säuerung eingeht), so lassen sich doch Erfahrungen nur wieder durch Erfahrungen bestätigen oder widerlegen.

Nachtrag zu der Abhandlung über die Ichthyosisborken (diese Annalen XCIII, 333);

von *Demselben.*

Zuerst berichtige ich einen sinnstörenden Druckfehler S. 339 (siebente Zeile von unten), wo es „*auflöslich*“ statt

„unlöslich“ heifsen mufs, wie übrigens aus dem Zusammenhange erhellt.

Die *Unlöslichkeit älterer Horngewebe* selbst in starken Alkalien möchte ich noch defshalb hervorheben, weil man neuerer Zeit häufig thierische Gewebe, wenn sie sich in Aetzkali nicht lösten, für Chitin erklärte. Eine sichere Unterscheidung beider Gewebe dürfte, wo man nicht die Elementaranalyse zu Hülfe nimmt, oft grofse Schwierigkeiten bieten, vorausgesetzt, dafs wirklich auch das Chitin stickstoffhaltig ist. Bekanntlich hat aber jüngst Fremy*) das reine Chitin stickstofffrei und der Cellulose isomer gefunden. Das bis zur Erschöpfung mit Alkalien behandelte alte Horngewebe ist noch gar nicht der Elementaranalyse unterworfen worden. Ich selbst bin mit Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt.

Die schöne *blaugrüne* Färbung, welche die Borken mit englischem *Vitriolöl* zeigten, und die nicht mehr eintrat, wenn sie mit Aether extrahirt worden, scheint mir von unreinem Cholesterin herzurühren. Wenigstens hat Moleschott unlängst an einer Sorte von Cholesterin die Blaufärbung durch Schwefelsäure beobachtet (Wiener med. Wochenschrift 1855, S. 131). In der grofsen Mehrzahl der Fälle giebt Cholesterin diese Färbung nicht; ohne Zweifel rührt sie daher von einer Spur von Beimengungen her. Gallenpigment war in der Ichthyosismasse nicht anwesend, denn weder sie selbst noch ihre verschiedenen Auszüge geben mit Salpetersäure das bekannte Farbenspiel.

---

*) Ann. de Chim. et Phys. [3] T. XLIII.

Hämatinsalpetersäure identisch mit Pikraminsäure; von *E. Pugh* aus Philadelphia.

In Poggendorff's Annalen Bd. XIII, S. 448, theilte Prof. Wöhler eine neue Säure mit, welche er bei einer Untersuchung über die Zusammensetzung der Pikrinsäure entdeckte, und welcher Berzelius den Namen Hämatinsalpetersäure gab (Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl., Bd. IV, S. 675).

Derselbe erhielt sie durch die Einwirkung von schwefelsaurem Eisenoxydul auf eine wässerige Lösung von Pikrinsäure, bei Gegenwart von einer hinreichenden Menge von alkalischen Erden, um die Lösung alkalisch zu machen.

In der neuesten Zeit beschrieb A. Girard (Compt. rend. XXXVI, 421) eine neue Säure, welche er durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkalische Lösung von Pikrinsäure, welche vorher mit Ammoniak gesättigt war, erhielt; dieselbe zeigte grofse Aehnlichkeit mit Hämatinsalpetersäure und wurde von ihm Pikraminsäure benannt.

Bei näherer Untersuchung dieser beiden Säuren erwies sich deren völlige Identität.

Nach der Methode von Wöhler wurden zur Darstellung von Hämatinsalpetersäure ein Theil Pikrinsäure und sieben Theile schwefelsauren Eisenoxyduls in warmem Wasser gelöst und die Lösung eine Stunde lang unter Umrühren in einem Glaskolben gelinde erwärmt, alsdann eine heifse concentrirte Lösung von caustischem Baryt so lange zugefügt, bis die Flüssigkeit eine tief blutrothe Farbe annahm, was einen Ueberschufs von der hinzugefügten alkalischen Erde andeutet. Die Flüssigkeit wurde gekocht, heifs filtrirt und das Filtrat mit einem Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd unter Zufügung von Ammoniak gefällt. Der amorphe, rothbraune Niederschlag von hämatinsalpetersaurem Bleioxyd war etwas

in heifsem Wasser löslich und krystallisirte beim Erkalten in büschelförmigen Krystallgruppen aus der Lösung. Das Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die blutrothe Flüssigkeit erhitzt und von dem Schwefelblei heifs abfiltrirt. Beim Erkalten setzte sich im Filtrat eine kleine Menge eines krystallinisch braunrothen Körpers ab, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Derselbe war unreine Hämatinsalpetersäure in Verbindung mit Ammoniak.

Beim Concentriren der Lösung wurde bemerkt, dafs die rothe Farbe derselben an Intensität verlor, was von einer Zersetzung herrührte, in Folge deren sich ein dunkelbrauner Körper ausschied. Beim Erkalten der concentrirten Lösung setzte sich von Neuem unreine Säure ab. Beim fortgesetzten Kochen der Lösung wurde alle Säure zersetzt und der eben genannte dunkelbraune Körper ausgeschieden. Zur Reinigung der Säure wurde dieselbe in kohlensaurem Ammoniak gelöst, zu der heifsen Lösung Essigsäure hinzugefügt, mit der auskrystallisirten Säure dieses Verfahren 5- bis 6mal wiederholt. Nach dieser Methode wurden deutliche Krystalle erhalten. Aus einer ätherischen Lösung krystallisirte dieselbe in deutlich prismatischen Krystallen mit sehr spitzen Endflächen. Dieselben waren granatroth bei reflectirtem, und gelblichroth bei durchfallendem Lichte, ohne bitteren Geschmack, löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Dieselben entwickelten beim Kochen mit Salpetersäure Dämpfe von salpetriger Säure und erzeugten Pikrinsäure. Mit Ammoniak behandelt wurden die Krystalle intensiv roth und man erhielt das in Wasser und Alkohol leichtlösliche, in Aether unlösliche Ammoniaksalz. Die Blei- und Silbersalze verhalten sich vollkommen wie die entsprechenden Salze von Pikraminsäure.

Getrocknet bei 100° gaben 0,3634 Grm. des Silbersalzes 0,1278 Ag, entsprechend 0,1372 AgO,

also		
	AgO	37,75
	Säure	62,25
		100,00.

Pikraminsäure verlangt :

AgO	116	37,9
$C_{12}H_4(NO_4)_2NO$	190	62,1
	306	100,0.

Die Reaction kann folgendermafsen ausgedrückt werden :

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 12\,FeO + 2\,HO = C_{12}H_5(NO_4)_2O_2N + 6\,Fe_2O_3.$$

Eisen- und Zinnchlorür lieferten dieselben Resultate wie schwefelsaures Eisenoxydul, was ausgedrückt werden kann wie folgt :

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 12\,RCl + 2\,HO = C_{12}H_5(NO_4)_2O_2N + 4\,R_2Cl_3 + 2\,R_2O_3.$$

Eine wässerige Lösung von Pikrinsäure mit metallischem Zink gekocht gab ein ähnliches Reductionsproduct, vermischt mit einer grofsen Menge einer dunkelbraunen Substanz. Alle diese Methoden sind weniger vollkommen, als die von A. Girard, und wurden nur zu dem Zwecke ausgeführt, um die Identität der befraglichen Säuren nachzuweisen. Aus 20 Grm. Pikrinsäure wurde bei Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul nur ungefähr ein Gramm reiner Hämatinsalpetersä re erhalten.

Bei Anwendung von einem sehr grofsen Ueberschufs von schwefelsaurem Eisenoxydul und nachheriger Behandlung mit einem Alkali wurde ein farbloses Filtrat erhalten, das beim Hinzufügen einer Säure eine tiefblaue Farbe annahm, welche beim Kochen oder in Berührung mit der Luft allmälig in purpur, gelb und schmutzigbraun überging.

Auch bei Anwesenheit von den geringsten Mengen von Pikrinsäure ist diese blaue Farbe bemerkbar und kann dieselbe als Reaction auf Pikrinsäure dienen. Es mufs dabei

ungefähr die 24fache Menge von Eisenoxydulsalz angewandt werden, als man Pikrinsäure zu vermuthen Ursache hat.

Die Anwendung von Kupferoxydul als reducirendes Mittel gab keine erfolgreichen Resultate. In einem Strome von Kohlensäure einer gelinden Wärme ausgesetzt, löste sich dasselbe nur sehr langsam zu einer dunkelgrünen Lösung auf, welche nach dem Eindampfen zu einer bedeutenden Concentration zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese Krystalle waren sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und aus der Lösung in letzterem krystallisirten ausgebildete dunkelgrüne Krystalle von nadelförmiger Gestalt, welche bei 65° getrocknet wurden. Bis 100° erhitzt zogen sich dieselben zusammen und verloren 8,76 pC. Wasser; die bei 100° getrockneten Krystalle verloren bei weiterem Erhitzen bis 150° ferner 7,46 pC. an Gewicht; noch höher erhitzt explodirte dasselbe heftig unter Entwicklung von Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure und salpetriger Säure. Durch heftigen Schlag explodirte dasselbe ebenfalls.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben :

a. 0,4856 Grm. Salz gaben 0,0860 CuO.
b. 0,6461 „ „ „ 0,114 CuO.

a. gab 15,71 pC. Cu_2O und b. 15,86 pC. Cu_2O.
Mittel 15,78 pC. bei 100° oder 17,05 bei 150° getrocknet.

Das wasserfreie pikrinsaure Kupferoxydul $C_{12}H_2(NO_4)_3O + Cu_2O$ verlangt 24,50 pC. Kupferoxydul. Das analysirte Salz war also mit Oxydsalz vermischt, oder es enthielt einen grofsen Ueberschufs von Säure und verdient eine nähere Untersuchung.

Ueber quantitative Bestimmungen des Zuckers im diabetischen Harn;

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Die quantitative Bestimmung des Harnzuckers geschieht bekanntlich auf chemischem Wege entweder mittelst der Gährung, oder mittelst der bekannten Trommer-Fehling'schen Kupferlösung. Wie gewöhnlich angenommen wird, sollen beide Methoden „brauchbare" Resultate geben. Es lag mir daran, zu erfahren, wie genau die auf dem einen oder dem andern Wege gefundenen Zahlen übereinstimmen, wefshalb ich eine Reihe vergleichender Versuche anzustellen mir vornahm. Ich hielt es für zweckmäfsig, meine Bestimungen durch die mittelst des Polarisationsapparats gefundenen Werthe controliren zu lassen, wefshalb ich Herrn Prof. Listing ersuchte, sich mit an der Arbeit betheiligen zu wollen. Das Material zu unseren Untersuchungen lieferte uns ein im hiesigen Hospitale behandelter Diabetiker, dessen ausführliche Krankheitsgeschichte Hofrath Fuchs wohl später veröffentlichen wird. Hier nur so viel, dafs Patient, ein Zimmermann von 45 Jahren, mittlerer Gröfse und untersetzter Statur, schon seit 8 Monaten krank war, als er am 20. Nov. v. J. in die Anstalt kam, wo er nach 224tägiger Behandlung — am 22. Juni — starb. Bei seinem Eintritte schied er in 24 Stunden nur 2900 CC. Urin von 1046 spec. Gewicht aus: er litt damals an Diarrhöe. Später betrug die täglich gelassene Harnmenge 4000 bis 6000, ja vorübergehend über 7500 CC., wog aber dagegen nur 1036 bis 1028, ja zuweilen nur 1024 bis 1020. Der Zuckergehalt oscillirte, einzelne Tage abgerechnet, zwischen 5 und 6 pC. Der Harn war blafsgelb gefärbt, dünnflüssig, klar, sauer, ohne urinösen Geruch, ohne Eiweifs; die Harnsäuremenge normal. Einmal gelang

es mir, ohne vorhergegangene Concentration, nur durch Zusatz von Salzsäure, die schönsten Hippursäurekrystalle daraus abzuscheiden und so Lehmann's Beobachtung, dafs im diabetischen Harne die Hippursäure vermehrt sei, zu bestätigen. So beträchtlich die anhaltende Ausscheidung von Zucker auch war, behielt der Kranke doch während seines ganzen Aufenthalts im Hospitale eine gute Gesichtsfarbe und nahm während der ersten vier Monate selbst zu. Bei seiner Aufnahme nur 107 Pfund schwer, wog er am 31. März 113 Pfund. Die letzte Wägung vor seinem Tode aber (am 10. Mai) ergab 108 Pfund, immer noch ein Pfund mehr, als bei seinem Eintritte. Er starb an diphtheritischer Colitis (Dysenterie?), die ihn ohne bekannte Veranlassung in der Nacht vom 17. auf den 18. Juni mit sehr frequenten blutigen Stühlen, heftigem Schmerze nach dem Verlaufe des Colon descendens, trockener reiner Zunge, kleinem frequentem Pulse u. s. w. befiel und am 22. Abends tödtete.

Der Harn, welchen wir zur ersten Reihe unserer vergleichenden Versuche benutzten, wurde vom 15. auf den 16. Juni, also zwei Tage vor dem Eintreten der tödtlichen acuten Krankheit, der hingegen, mit welchem wir die zweite Versuchsreihe anstellten, vom 20. auf den 21., am Tage vor dem Tode des Patienten gelassen, und hieraus erklären sich die Differenzen des procentischen Zuckergehaltes, welchen die ersten gegen die zweiten Untersuchungen ergeben. Noch gröfser als auf den verhältnifsmäfsigen Zuckergehalt war aber, wie aus den mir mitgetheilten Hospitaldiarien hervorgeht, der Einflufs des acuten Erkrankens auf die in 24 Stunden gelassene Harnmenge, und während dieselbe vom 15. auf den 16. 5500 CC. betrug, wurden vom 20. auf den 21. nur 550 CC. secernirt. Am ersteren Tage producirte der Kranke somit (nach den Ergebnissen der Fehling'schen Solution) 384,6, am letzteren nur 32,34 Grm. Zucker. An Harnstoff dagegen war, wie ich

gleichfalls dem Hospitaldiarien entnehme, der Harn vom 21. reicher als der vor dem Eintritte der Dysenterie gelassene (1,73 pC. : 0,82 pC.), während sich von Chlornatrium nur 0,056 statt 0,094 pC. (am 15.) fanden. Auch trat gleichzeitig mit der Ruhr (am 18.) im bisher immer eiweifsfreien Urine eine beträchtliche Menge Albumin auf, verschwand aber vom 19. an wieder. Alle diese Verhältnisse gehören übrigens mehr in die Krankheitsgeschichte, als hierher, wo es sich nur um einen Vergleich der verschiedenen Methoden, den Harnzucker quantitativ zu bestimmen, handelt.

Bedauern mufs ich, dafs uns der unerwartet rasche Tod des Diabetikers verhinderte, unsere Untersuchungen weiter auszudehnen. Unsere Absicht ist jedoch, bei späterer Gelegenheit die Arbeit wieder aufzunehmen, um wo möglich die Fehlerquellen, welche in den Methoden selbst liegen, kennen zu lernen resp. festzustellen.

Die Bestimmung mittelst der Fehling'schen Kupferlösung betreffend, will ich nur bemerken, dafs meine Probeflüssigkeit richtig bereitet war, und, wie Versuche mit reinem Traubenzucker zeigten, den Normalgehalt an Kupferoxyd hatte.

Was die Ausführung der Methode angeht, so halte ich für besser, nicht direct über der Flamme, sondern im Wasserbade zu erwärmen. Der ganze Procefs verläuft viel gleichmäfsiger, so dafs man schärfer beobachten kann. Es tritt alsdann ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit sich schmutzig grün färbt — ein Zeichen, dafs die Reduction von Kupferoxyd zu Oxydul vor sich geht. Es wird dann von da an durch blofses Erwärmen fast aller Zucker zersetzt werden. Meistens fehlen jetzt nur noch wenige Tropfen, um den Procefs vollends zu Ende zu bringen.

Als Beweis, dafs kein Kupferoxyd mehr gelöst sei, kann man die von Heinr. Gericke (Chem.-Pharm. Central-Blatt Nr. 13, 1855) angeführte Löthrohrreaction sehr gut be-

nutzen. Sie besteht darin, die auf Kupfer zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorsilber in Verbindung zu bringen und dieses dann an einem dünnen Eisendrahte in die Löthrohrflamme zu bringen. Man sieht bei Gegenwart von Kupfer einen grün umsäumten Flammenkegel. Ich fand die Angabe von Gericke bestätigt, dafs mittelst dieses Versuchs in einer Flüssigkeit, welche durch Ammoniak nicht mehr wahrnehmbar blau gefärbt wird, auf diese Weise doch noch das Kupfer zu erkennen ist. Ein Gewinn für unsern Zweck liegt besonders darin, dafs, wenn es erforderlich ist, mit derselben Flüssigkeit weiter operirt werden kann. Zudem erfordert der Versuch eine kürzere Zeit, als die bekannten Reactionen mit Blutlaugensalz in der zuvor mit Salzsäure angesäuerten Lösung, oder die mit Schwefelammonium.

Ueber die Gährungsversuche habe ich Nichts weiter anzuführen. Ich kann versichern, dafs sie ebenfalls mit aller Vorsicht angestellt wurden. Um der Genauigkeit vollständig zu genügen, wurde, wie es Gorup verlangt, bei jedem Versuch auch die Kohlensäure bestimmt, welche die in Anwendung genommene Menge Hefe für sich entwickelte. Die gefundene Menge, nur einige Milligramme betragend, wurde dann von der aus dem Zucker entwickelten Gesammtmenge Kohlensäure in Abrechnung gebracht. In den Gährungsapparat wurde Weinsäure gegeben, um die Zersetzung des Zuckers zu befördern, die der albuminösen Stoffe aber zu verhindern.

Aus den gefundenen Zahlen erhellt, dafs die durch die Kupferlösung gefundene Procentmenge Zucker um 1 pC. und darüber mehr beträgt, als die durch Gährung erhaltene, und dafs die Listing'schen Werthe den letztern ungleich näher liegen, als jenen. Auch frühere Versuche haben mich überzeugt, dafs die durch Titriren erhaltene Menge fast immer zu hoch ausfällt. Es mufs späteren Versuchen überlassen

bleiben, zu ermitteln, welche Umstände davon die Schuld tragen. Nach meinem Ermessen scheinen Zeitersparnifs und Genauigkeit bei den beiden Methoden in umgekehrtem Verhältnifs zu stehen.

Die Versuche habe ich mit Herrn L. Brummerstädt aus Rostock, meinem fleifsigen Schüler, gemeinschaftlich ausgeführt.

a. *Durch Gährung. Juni 15.*

I.	Genommen wurden Harn	19,019	Grm.
	Hefe	2,827	„
	Der Apparat hatte nach der Gährung verloren	0,470	„
	Die Hefe hatte entwickelt Kohlensäure	0,002	„
	Bleiben Kohlensäure aus dem Harnzucker	0,468	„

Der Harn enthielt demnach, wie der bekannte Ansatz ergiebt, 5,033 pC. Zucker.

II.	Harn	11,4485	Grm.
	Hefe	1,843	„
	Verlust an Kohlensäure	0,302	„
	Kohlensäure aus der Hefe	0,001	„
	Demnach Kohlensäure aus dem Harnzucker	0,301	„

Folglich enthielt der Harn 5,381 pC. Zucker.

b. *Durch titrirte Kupferlösung.*

10 CC. der Kupferlösung entsprachen 0,05 Grm. trockenem Krümelzucker.

5 CC. des Harns wurden mit 95 CC. Wasser verdünnt, also auf 100 CC. gebracht.

Zur Reduction der Kupferlösung wurden 14,3 CC. des verdünnten Harns verbraucht.

Der Harn enthielt demnach 6,993 pC. Zucker.

Die zweite Reihe von Versuchen wurde 6 Tage später angestellt.

a. *Durch Gährung. 21. Juni.*

I.	Harn	13,891	Grm.
	Hefe	3,503	„
	Verlust an Kohlensäure	0,245	„
	Kohlensäure aus der Hefe	0,011	„
	Folglich Kohlensäure aus dem Harnzucker	0,234	„

Ergiebt 3,441 pC. Zucker im Harn.

II.	Harn	16,4535	Grm.
	Hefe	1,4895	„
	Verlust an Kohlensäure	0,2627	„
	Kohlensäure aus der Hefe	0,0048	„
	Demnach Kohlensäure aus dem Harnzucker	0,2579	„

Entsprechen 3,206 pC. Zucker.

III.	Harn	8,2947	„
	Hefe	1,8585	„
	Verlust an Kohlensäure	0,1405	„
	Kohlensäure aus der Hefe	0,0060	„
	Folglich Kohlensäure aus dem Harnzucker	0,1345	„

Entsprechen 3,316 pC. Zucker.

b. *Durch titrirte Kupferlösung.*

Die Mischungsverhältnisse waren ganz dieselben, wie bei der ersten Bestimmung. Gebraucht wurden 17 CC. des verdünnten Harns, der demnach 5,88 pC. Zucker enthalten mufste.

Wie sich zu diesen Zahlen die von Herrn Prof. Listing gefundenen Procente verhalten, wird der folgende Theil der Arbeit weiter ausführen. Vorläufig sei nur bemerkt, dafs die durch die letzten drei Gährungsversuche erhaltenen Werthe :r optischen Bestimmung sehr gut übereinstimmen.

Zusatz zu der vorhergehenden Abhandlung; von Prof. *Listing.*

Es mag nicht überflüssig erscheinen, bei Gelegenheit dieser Mittheilung des Herrn Wicke, trotz der ausführlichen Untersuchungen, namentlich von Biot und Clerget, auf die optisch-saccharimetrische Probe des diabetischen Harns zurückzukommen, welche im vorliegenden Falle der chemischen Controle von neuem unterworfen worden.

Bei dem hierfür benutzten Polarisationsapparate habe ich, wie bereits seit geraumer Zeit für ähnliche Zwecke, die unter dem Namen des Savart'schen Polariscops bekannte Verbindung zweier gleichdicken, schief gegen die optische Axe geschnittenen Quarzplatten und einer parallel zur Axe geschnittenen Turmalinplatte als Analyseur angewandt, dessen Einstellung auf dasjenige Azimut, in welchem die farbigen Interferenzstreifen verschwinden, meines Erachtens eine gröfsere Sicherheit gewährt, als die Hervorrufung der sog. „teinte de passage". Gelegentlich bemerkt, hoffe ich unter Anwendung dieser Art von Analyseur ein für den Chemiker wie für den Arzt brauchbares, leicht zu handhabendes und dabei wesentlich wohlfeiles Instrument zu Stande zu bringen, behufs Bestimmung der Rotationskraft flüssiger Substanzen, sowie (mittelst eines einfachen additionellen Bestandtheils) des Brechungsvermögens derselben. Die von uns gleichzeitig gemachten Zuckerbestimmungen des Harns vom 15. und 21. Juni des seinem Leiden am 22. Juni unterlegenen Diabetes-Kranken des hiesigen Hospitals ergaben folgende Ziffern (Gramme Zucker in 1 Liter Urin):

Juni 15.	durch Gährung	50,33	(Wicke)
		53,81	
	durch Kupferlösung	69,93	
	durch Polarisation	56,152	(Listing).

Juni 21. durch Gährung	34,41 (Wicke)
	32,06
	33,16
durch Kupferlösung	58,80
durch Polarisation	35,778 (Listing)

Die durch Kupferlösung erhaltenen Daten werde ich, als mit einem Fehler in Plus behaftet und von Hrn. Wicke selbst als minder zuverlässig betrachtet, bei der gegenwärtigen Besprechung unseres Resultats aufser Acht lassen, und will in dieser Beziehung nur noch daran erinnern, dafs (Comptes rendus XXVI, 305) Lespiau hervorhebt: „le procédé de M. Barreswil, qui est très-convenable pour la détermination du sucre dans les dissolutions aqueuses, ne reçoit pas ici d'application, à cause des matières organiques contenues dans l'urine, matières qui précipitent le protoxyde de cuivre dans la liqueur d'épreuve". Ich stelle somit blofs die Mittel aus zwei und bez. drei Gährungsbestimmungen des Hrn. Wicke mit den beiden von mir erhaltenen optischen Messungen zusammen, nämlich

	(W.)	(L.)	Diff.
Juni 15.	52,07	56,152	+ 4,082
21.	33,21	35,778	+ 2,568

Die beigefügten Differenzen zeigen den Betrag, um welchen das optische Resultat gegen das chemische zu grofs ist, und es scheint mir nicht ohne Interesse zu sein, unter der Voraussetzung, dafs diese Differenzen aufserhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen, auf die Rechnungselemente zurückzugehen, auf welchen die auf optischem Wege gewonnenen Zahlen beruhen.

Ich bezeichne mit p den in Grammen ausgedrückten Zuckergehalt eines Liters der Lösung, d. i. die sog. Dosage, eine Zahl, welche mit 1000 $\varepsilon\delta$ der Biot'schen Bezeichnung übereinkommt, bei welcher ε das in der Lösung stattfindende

Gewichtsverhältnifs der rotatorisch activen Substanz (Zucker), und δ die Dichtigkeit der Lösung (die des Wassers im Normalzustand als Einheit gesetzt) bedeutet. Dann ist die Vorschrift, nach welcher aus der in einer Flüssigkeitssäule von der Länge l beobachteten Drehung α der Polarisationsebene in Sexagesimalgraden der Gehalt p der Lösung berechnet wird, darstellbar durch den Ausdruck

$$p = C \cdot \frac{\alpha}{l}$$

Der constante Factor C ist nach Biot'scher Bezeichnung gleichbedeutend mit $\frac{m}{[\alpha]}$, wo $[\alpha]$ das der gelösten activen Substanz eigenthümliche moleculare Rotativvermögen, und m den von Biot durchweg $= \frac{23}{30}$ gesetzten Dispersiv-Factor zur Reduction des mittelst der Uebergangsfarbe bestimmten hellsten (gelben) Strahls im weifsen Lichte auf denjenigen rothen Strahl bedeutet, welchen das mit Kupferoxydul gefärbte rothe Glas durchläfst, und welcher nahezu der Fraunhofer'schen Linie C des primatischen Spectrums entspricht [vgl. Comptes rend. XXV, 624].

Die Zuverlässigkeit der optischen Saccharimetrie hängt nun, wenn nicht lediglich, doch wesentlich von der Sicherheit in der numerischen Feststellung des erwähnten constanten Factors C ab. Aus den seit einer Reihe von Jahren diesem Gegenstande gewidmeten Arbeiten von Biot stellt sich der Werth dieser Constante für den Rohrzucker = 1399, für den Harnzucker = 2176, während aus Clerget's sorgfältigen Untersuchungen (Ann. de Chim. [3] XXVII, 175 bis 207) für den Rohrzucker C = 1391, für den diabetischen Zucker C = 1905,7 hervorgeht. Die letzteren Werthe habe ich aus den in ganz anderer Form gemachten Angaben Clerget's deducirt, um sie mit den Biot'schen unmittelbar vergleichen zu können. Diese Ziffern zeigen, dafs die optische Saccharimetrie in der Harnzuckerbestimmung noch lange nicht bis zu

dem Grade der Sicherheit gelangt ist, welchen sie hinsichtlich der Rohrzuckermessung besitzt.

Zur Bestimmung von C concurriren zwei Gröfsen [α] und m, die erstere hängt am unmittelbarsten mit der chemischen, die zweite mit der optischen Natur der rotativen Substanz zusammen. Beim Rohrzucker, dessen Lösungen leicht wasserklar, wie farbloser krystallisirter Quarz herzustellen sind, bietet der Reductionsfactor m nur geringe Schwierigkeiten. Anders verhält es sich bei dem im Urin gelösten Harnzucker, wo die von der Röhrenlänge l abhängige und im Harn an sich veränderliche gelbe Tingirung Ungleichheiten einführt, welche sich in ihrer Wirkung auf den Werth von C in den von Biot (Comptes rend. XV, 634) aufgestellten Zahlen 2176 und 2340 abspiegeln, von welchen erstere für den Fall der im geklärten Urin beobachteten Uebergangsfarbe, die zweite für den practisch wichtigeren Fall der dunkelsten Farbe im natürlichen orangegelben Urin gelten soll, so dafs, während

für jenen $m = \frac{23}{30} = 0{,}767$, für diesen $m = \frac{24{,}17}{30} = 0{,}806$

zu setzen wäre. Nach meinen bisherigen Erfahrungen kann man den Werth von m auch für den von mir gebrauchten Analyseur, trotz der grünlichen (aber hellen) Färbung des daran befindlichen Turmalins, bei Röhrenlängen zwischen 150 und 200 Millimeter und der somit sehr hellgelben Färbung des blofs filtrirten diabetischen Urins $= \frac{23}{30}$ setzen, oder mit andern Worten, die Neutralstellung dieses Analyseurs auf die von Biot angewandte teinte de passage beziehen, so dafs die mittelst dieses Parallelstreifen-Analyseurs erhaltenen Werthe von C einen directen Schlufs auf die specifische Rotationskraft [α] gestatten, welcher — bei gleichbleibendem m — der Constante C umgekehrt proportional ist. Die Biot'schen Constanten geben nun für das Verhältnifs der Rotationskräfte von Harnzucker und Rohrzucker:

$$\frac{1399}{2176} = 0{,}643.$$

Clerget giebt dieses Verhältnifs [l. c. 197] zu

0,73

an, so dafs nach ihm die Constante C für Harnzucker den oben erwähnten Werth

$$\frac{1391}{0{,}73} = 1905{,}7$$

statt der Biot'schen Zahl 2176 erhält. Clerget schreibt also dem diabetischen Zucker im Verhältnifs von 73 zu 64 eine stärkere Rotationskraft zu, als Biot.

Die oben angeführten, auf optischem Wege erhaltenen Zuckergehaltzahlen beruhen auf der Clerget'schen Constante C = 1905,7. Sie liegen dem chemischen Ergebnifs ziemlich nahe. Aber die Abweichung in Plus deutet darauf hin, dafs wenn die Clerget'sche Constante noch einer Abänderung bedürfen sollte, sie vermindert werden müsse und ihr Werth sich noch weiter von demjenigen entfernen dürfte, welchen ihr die Biot'schen Messungen beilegen. Das Verhältnifs der Ablenkungsfähigkeit des diabetischen Harns zu der der Rohrzuckerlösung würde dann noch gröfser als 0,73 ausfallen. Versuchen wir diese neue Bestimmung unter Zugrundlegung unserer Beobachtungen vom 15. und 21. Juni, so mufs auf die Ablenkungen und die Länge der Flüssigkeitssäule zurückgegangen werden. Jene mit α, diese mit l bezeichnet, war

1) Juni 15. $\alpha = 5^{\circ}{,}275$ $l = 179^{mm}{,}0$ $p = 52{,}07$
2) » 21. $\alpha = 3{,}361$ $l = 179{,}0$ $= 33{,}21.$

Durch die oben erwähnte Relation, aus welcher

$$C = \frac{pl}{\alpha}$$

folgt, erhält man mittelst dieser numerischen Daten

1) C = 1766,9
2) = 1768,7.

Dem ersten Werth das Gewicht 2, dem zweiten das Gewicht 3 beilegend, erhalten wir aus unseren Beobachtungen den neuen Mittelwerth

$$C = 1768{,}0,$$

welcher an die Stelle des Biot'schen Verhältnisses 0,64 oder des Clerget'schen 0,73 das neue 0,78685 setzt.

Worauf diese Discongruenzen in den Bestimmungen von C für den diabetischen Urin beruhen, läfst sich zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Möglich sogar, dafs der Werth von C gar nicht constant ist, wegen der im Zuckerharn wechselnden Antheile anderer rotativ activen Nebenbestandtheile oder der wechselnden Natur des Zuckers u. dgl. Bekanntlich haben Biot und Ventzke zuckerhaltigem Harn von ganz anomalen Rotationsverhältnissen begegnet *).

Die von Mitscherlich (Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., I, S. 366) mitgetheilten Zahlen ergeben das Verhältnifs der Ablenkungskräfte des Rohr- und des Stärkezuckers = 0,682, welches zwischen den Zahlen von Biot und Clerget mitten inne steht.

Trotz der guten Uebereinstimmung der oben ermittelten beiden Werthe von C will ich auf das Ergebnifs blofs zweier sorgfältig angestellter Messungen kein grofses Gewicht legen. Der Zweck dieser Bemerkungen sollte nur sein, auf die Wichtigkeit der Wiederholung sorgfältiger Controlen aufmerksam zu machen, in einer speciellen Frage der Saccharimetrie, welche für den Arzt ein ganz vorzügliches Interesse in Anspruch nimmt, und in Betreff deren er wünschen mufs, durch das vereinigte Studium des Chemikers und des Physikers in den Besitz wo möglich sicherer und leicht ausführbarer sacchari-

---

*) Die von Bouchardat gefundene Inactivität des Harnstoffs habe ich an Lösungen von 10 und 25 pC., deren Darstellung ich Herrn Prof. Bödeker verdanke, bestätigt gefunden.

metrischer Methoden zu gelangen. Dem Chemiker seinerseits aber liegt es ob, die etwaigen constanten Fehler seiner Methoden, auf welche ich hier nicht eingehen durfte, zu studiren und zu evaluiren.

Ein zu grofser Werth von C (wie bei Biot) könnte darauf beruhen, dafs die chemische Analyse (wie z. B. die Trommer-Fehling'sche) in Plus irret. Ob die hier als platzgreifend aufgeführte Verkleinerung im Werthe von C auf einem gegentheiligen Fehler der Gährungsmethode beruhe, werden weitere Untersuchungen festzustellen haben. Unmafsgeblich erlaube ich mir auf die Möglichkeit eines zu kleinen, als Kohlensäure in Rechnung kommenden Gewichtsverlustes, in Folge von in den Apparat eintretendem atmosphärischem Wasser, im Verlauf der Gährung aufmerksam zu machen.

Bleiben wir wenigstens für unseren vorliegenden Fall bei dem gefundenen Werthe C = 1768 stehen, und berechnen den Zuckergehalt von neuem, wie er sich aus der optischen Beobachtungen ergibt, mittelst der Vorschrift

$$p = 1768 \,.\, \frac{\alpha}{l},$$

so finden wir nunmehr folgende Zahlen:

	chemisch	optisch	Diff.
1)	52,07	52,101	+ 0,031
2)	33,21	33,197	— 0,013.

Ob dieser auffallende Parallelismus mehr als zufällig ist, werden künftige zahlreichere Wiederholungen derartiger Vergleichungen herausstellen.

Noch mag die Bemerkung hier Platz finden, dafs unser Patient während seines Aufenthaltes im hiesigen Krankenhause, etwa 8 Monate, die erhebliche Quantität von mindestens 52 Kilogramm Zucker (reichlich das eigene Körpergewicht) secernirt hat.

Göttingen, 1855.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn. — Nachtrag;

von Dr. *Wilh. Wicke* und Prof. *Listing*.

Die von Herrn Professor Listing ausgesprochene Vermuthung, dafs während der Gährung die Schwefelsäure eine auf das Gewicht der gefundenen Kohlensäure influirende Menge Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen könne, hat sich als richtig bestätigt. Man wird den Verlust an Kohlensäure, welchen der Apparat erlitten, zu gering finden, wenn dieser nicht durch eine besondere Vorrichtung gegen die äufsere Luft geschützt wird. Die unten angeführten Versuche beweisen diefs. Es ist aber leicht, durch ein Chlorcalciumrohr, welches mittelst Caoutchoucs dem für die entweichende Kohlensäure bestimmten Röhrchen vorgelegt wird, hinreichenden Schutz zu erlangen. Das Rohr, der bequemeren Form wegen Uförmig gebogen, wird, wenn nach der Gährung Luft durch den Apparat gesogen wird, zum Trocknen dieser auf der andern Seite des Apparats verwendet. So eingerichtet hat man eine dem beabsichtigten Zwecke vollkommen entsprechende Construction.

Die Versuche haben ergeben, dafs die Apparate A und B, welche auf die beschriebene Weise geschützt waren, durchaus dasselbe Gewicht an Kohlensäure verloren hatten. C und D, nicht geschützt, hatten ein ungleiches Gewicht und einen geringeren Verlust. Je nach der Weite des offenen Röhrchens war eine ungleiche Menge Wasserdampf aufgenommen.

Bei unseren ersten Versuchen ergaben sich die durch Gährung gefundenen Zahlen zu niedrig gegen die optischen Werthe. Dieser Umstand ist jetzt aufgeklärt, da die

damals benutzten Apparate ohne Chlorcalciumrohr angewendet wurden.

Die der Gährung unterworfene Zuckermenge war in allen vier Versuchen gleich.

A.	Apparat	vor der Gährung	8,1875
	„	nach der Gährung	7,947
		Kohlensäure	0,2405.
B.	„	vor der Gährung	29,002
	„	nach der Gährung	28,7615
		Kohlensäure	0,2405.
C.	„	vor der Gährung	36,740
	„	nach der Gährung	36,505
		Kohlensäure	0,235.
D.	„	vor der Gährung	21,789
	„	nach der Gährung	21,565
		Kohlensäure	0,224.

Wilh. Wicke.

Um die vorstehenden, von Herrn Dr. Wicke erhaltenen Ergebnisse für eine weitere Discussion über die optische Constante C nutzbar zu machen, deren Werth nach Biot 2176, nach Clerget 1905,7 und nach unseren früher mitgetheilten Beobachtungen 1768 war, mufs der hieraus hervorgetretene Einflufs des aus der Atmosphäre aufgenommenen Wassers auf den Kohlensäurebetrag — so weit es die vorliegenden beiden Paare von Gährungsversuchen gestatten — ermittelt werden.

Betrachten wir den mittelst der beiden Apparate A und B übereinstimmend = 0,2405 gefundenen Gewichtsverlust als das wahre Kohlensäurequantum, so ist der in C und D gefundene Verlust als die um die aufgenommene Wassermenge verringerte Quantität Kohlensäure anzusehen. Die hygroscopische Differenz (für die gleichmäfsig bei allen vier Versuchen angewandte Quantität Zucker) beträgt also :

bei C 0,0055
bei D 0,0165
im Mittel 0,0110.

Diese Zahlen durch 0,2405 dividirt, ergeben den auf die Gewichtseinheit der entwichenen Kohlensäure reducirten Fehler in der Kohlensäuremessung :

bei C 0,02287
bei D 0,06861
im Mittel 0,04574.

Und mithin, da 22 Aequivalente Kohlensäure 45 Aeq. Traubenzucker (Harnzucker) entsprechen, den auf die Gewichtseinheit Zucker reducirten Fehler in der Zuckerbestimmung :

bei C 0,04678
bei D 0,14034
im Mittel 0,09356.

Diese Zahlen besagen, dafs man bei der gewöhnlichen Art der Anwendung der Gährungsmethode (nämlich ohne vorgelegtes Chlorcalciumrohr) einem Fehler in Minus von 5 bis 14 pC. in der Bestimmung der Dosage ausgesetzt bleibt, und dafs also zur Vermeidung dieses Fehlers die Anwendung einer die eintretende atmosphärische Feuchtigkeit abhaltenden Vorlage unerläfslich ist.

Bezeichnen wir diesen Fehler durch e und $\frac{e}{1-e}$ durch f, so würde aus dem mittelst der Gährungsmethode ohne Vorlage erhaltenen Zuckergehalt p der wegen des hygroscopischen Einflusses verbesserte Gehalt p′ durch die Vorschrift

$$p' = p + f p$$

erhalten werden, wo f den hygroscopischen Correctionsfactor bedeutet, dessen numerischer Werth sich findet :

für e = 0,04678 f = 0,0491 oder etwa $\frac{1}{20}$
= 0,09356 = 0,1035 „ „ $\frac{1}{10}$
= 0,14034 = 0,1632 „ „ $\frac{1}{6}$.

Es müfste demnach zur uncorrigirten Dosage p der zwanzigste bis sechste Theil derselben addirt werden, um die corrigirte p′ zu finden.

Die Wicke'schen Bestimmungen vom 15. und 21. Juni, nämlich :

$$p = 52{,}07$$
$$= 33{,}21,$$

in dieser Weise modificirt und auf dem in unserer früheren Mittheilung erörterten Wege mit den beobachteten Drehungswinkeln combinirt, liefern nun unter Anwendung verschiedener Werthe des Factors f folgende übersichtliche Werthe der optischen Constante C :

für $f = 0$	$C = 1768$
$= 0{,}0491 = \frac{1}{20}$	$= 1855$
$= 0{,}0725 = \frac{1}{14}$	$= 1906$
$= 0{,}1035 = \frac{1}{10}$	$= 1951$
$= 0{,}1632 = \frac{1}{6}$	$= 2056.$

Hieraus ist ersichtlich, dafs die ohne Feuchtigkeitscorrection abgeleitete Constante 1768 zu klein ist, dafs ferner die Clerget'sche Zahl 1906 aus der Annahme des Correctionsfactors $= \frac{1}{14}$, d. h. eines Fehlers e von etwa 7 pC. entspringt, und nicht nur zwischen den hier auftretenden Grenzwerthen 1855 und 2056 enthalten ist, sondern auch dem mittleren Werthe 1951 so nahe liegt, dafs die Beibehaltung der Clerget'schen Zahl, bei der Unsicherheit, welcher die Feuchtigkeitscorrection offenbar unterworfen ist, der unwesentlichen Erhöhung auf den Werth 1951 noch so lange vorzuziehen ist, bis eine directere Prüfung an diabetischem Harn wird vorgenommen werden können, und dafs demnach durch Mitberücksichtigung des Feuchtigkeitseinflusses die Gährungsmethode mit der optischen Analyse unter Anwendung von $C = 1905{,}7$ bis innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungs-

fehler in Concordanz gebracht ist. Es darf hinzugefügt werden, dafs die Biot'sche Zahl entschieden zu grofs ist.

Die feinere Controle der Constante C wird also inskünftige nicht ohne Anwendung der hier besprochenen Cautel gegen den Einflufs des in der umgebenden Luft enthaltenen Wassergases vorgenommen werden dürfen, deren Nothwendigkeit vor Augen zu legen der Hauptzweck dieser nachträglichen Bemerkungen war.

1855, August 28. *Listing.*

Ueber die Anwendung der natürlich vorkommenden schwefelsauren Magnesia an der Stelle der Schwefelsäure bei der Fabrikation der Salzsäure, des schwefelsauren Natrons, der Salpetersäure und des Chlors;

von *Ramon de Luna*,

Professor der Chemie an der Universität zu Madrid.

Die Schwefelsäure ist unstreitig eine der wichtigsten Substanzen, welche man kennt; ohne sie würden in der That einige Industriezweige gar nicht existiren, und man darf wohl sagen, dafs die Menge der in Verwendung kommenden Schwefelsäure einen Mafsstab für den industriellen Zustand eines Landes abgiebt. Defshalb hören auch die Versuche nicht auf, die Darstellung der Schwefelsäure zu vervollkommnen. Haben diese indessen auch zu practischen Resultaten geführt, welche in Beziehung auf die Menge der aus einer gewissen Quantität Schwefel oder richtiger aus der angewendeten schwefligen Säure zu gewinnenden Säure so den Forderungen der Theorie genügen, dafs eine erhebliche Vervollkommnung der Schwefelsäurefabrikation fast nur noch in

der Construction weniger kostbarer Apparate oder der Aufsuchung von wohlfeilerem Rohmaterial bestehen kann, — so ist es vielleicht zu wenig beachtet worden, ob man nicht für gewisse Operationen an der Stelle der freien Schwefelsäure einzelne ihrer Verbindungen mit Vortheil anwenden könne. In dieser Richtung, in welcher in den letzten Jahren auch Pelouze und Fremy interessante Untersuchungen angestellt haben, sind von mir Versuche ausgeführt worden, deren hauptsächlichste Resultate ich hier vorlege.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gestellt, zugleich bezüglich der Darstellungs- und Transportkosten der Schwefelsäure Ersparungen zu ermöglichen, und für die an mehreren Orten Spaniens (namentlich in der Provinz Toledo, in der Nähe von Madrid) in reichlicher Menge vorkommende schwefelsaure Magnesia eine technische Verwendung zu finden.

Darstellung von Salzsäure und schwefelsaurem Natron. — Erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Theilen verwitterter schwefelsaurer Magnesia und 1 Theil Chlornatrium, so wird sich Chlorwasserstoff entwickeln und der Rückstand dann im Wesentlichen aus Magnesia und schwefelsaurem Natron bestehen. Behandelt man ihn mit Wasser von 90°, so löst sich nun das schwefelsaure Natron nebst einer geringen Menge schwefelsaurer Magnesia, die unzersetzt geblieben war, und welche durch Zusatz von etwas Kalkmilch leicht beseitigt werden kann, indem sie damit zu fast unlöslichem schwefelsaurem Kalk und zu Magnesia wird.

Ich habe auf diese Art mehr als 12000 Kilogramms schwefelsaures Natron von gröfserer Reinheit bereitet, als die des gewöhnlichen käuflichen Salzes ist.

Darstellung von Salpetersäure. — Ein Gemenge von 2 Theilen verwitterter oder theilweise getrockneter schwefelsaurer Magnesia und 1 Theil salpetersaures Kali oder Natron giebt bei starkem Erhitzen Salpetersäure nebst reichlichen

salpetrigen Dämpfen, und einen Rückstand von schwefelsaurem Kali oder Natron nebst freier Magnesia.

Durch Glühen von 200 Grm. salpetersaurem Natron und 400 Grm. schwefelsaurer Magnesia erhielt ich 90 Grm. Salpetersäure von 46° Baumé und bemerkenswerther Reinheit, aufser den salpetrigen Dämpfen.

Darstellung von Chlor. — Man kann es bereiten durch Erhitzen eines Gemenges von Chlornatrium, Braunstein und schwefelsaurer Magnesia, wie sich leicht voraussehen liefs, als einmal nachgewiesen war, dafs das letztere Salz und das Chlornatrium beim Erhitzen Salzsäure entwickeln.

Diese Reactionen beruhen offenbar auf der geringen Affinität, welche die Magnesia im Vergleich zu den Alkalien und den anderen alkalischen Erden zu der Salzsäure und der Salpetersäure hat. Weil die Basis in dem schwefelsauren Kalk unter den oben erwähnten Umständen im Gegentheil ein selbst bei Einwirkung des Wassers beständiges Chlormetall bildet, oder ein salpetersaures Salz, das seine Säure erst bei einem Wärmegrad abgiebt, bei welchem dieselbe zersetzt wird, kann der viel allgemeiner verbreitete Gyps hier nicht an der Stelle der schwefelsauren Magnesia angewendet werden.

Ueber die Anilidverbindungen der Aepfelsäure;

von *A. E. Arppe.*

Im Zusammenhange mit meinen Untersuchungen über die Anilidverbindungen der Weinsäure und Brenzweinsäure *) wurden auch die entsprechenden Verbindungen der Aepfel-

*) Diese Annalen XC, 138 u. XCIII, 352.

säure, welche ich im Folgenden etwas näher beschreiben werde, dargestellt.

Da im Allgemeinen Anilin und eine Säure, mit einander gemischt, beim Erhitzen in der Art auf einander wirken, dafs gleichzeitig das Anil und das Anilid gebildet werden, nämlich die erste Verbindung aus 1 Aeq. Anilin + 1 Aeq. Säure — 2 Aeq. Wasser und die zweite aus 1 Aeq. Anilin + 2 Aeq. Säure — 4 Aeq. Wasser, scheint es am Zweckmäfsigsten, bei der Bereitung dieser Verbindungen das Anilin und die Säure im Verhältnifs von 2 : 3 Aeq. anzuwenden.

In der That habe ich auch im gegenwärtigen Falle bei Beobachtung dieses Verhältnisses zwischen dem Anilin, $C^{12}H^{7}N$, und der Aepfelsäure, $C^{4}H^{3}O^{5}$, nachdem das Gemenge beider bis zum Schmelzen erhitzt und ein Paar Stunden im gelinden Sieden erhalten worden war, einen braunen, nach dem Erkalten erstarrenden Syrup, der eine reichliche Ausbeute der beiden fraglichen Substanzen lieferte, erhalten.

Um diese Substanzen von einander zu trennen, wurde die braune Masse zu wiederholten Malen mit Wasser gekocht, wobei sie in einen unlöslichen, stark gefärbten, und einen löslichen, nahezu farblosen Theil zerfiel.

I. Der unaufgelöste Theil, welcher das

Malanilid

enthält, wurde in kochendem Alkohol aufgelöst, die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse von der stark gefärbten Mutterlauge durch Filtriren und Auspressen getrennt, von Neuem in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt.

Das Malanilid stellt in seinem reinen Zustande farblose, schwach glänzende Krystallflittern dar, schmilzt bei 175°, wobei es theilweise zersetzt wird, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur gröfstentheils unzersetzt und brennt, angezündet, mit einer leuchtenden, rufsigen Flamme.

Seine Zusammensetzung kann durch die Formel

$$C^{16}H^{8}NO^{3},$$

d. h. $C^{4}H^{2}O^{5} + C^{12}H^{7}N - 2\,HO$, welche durch den bei der Analyse gefundenen Kohlen- und Wasserstoffgehalt bestätigt wird, ausgedrückt werden.

Es gaben nämlich 0,337 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,836 Kohlensäure und 0,173 Wasser.

Die Verbindung enthält hiernach ihre Bestandtheile in folgenden Verhältnissen :

			Gefunden
C^{16}	96	67,61	67,66
H^{8}	8	5,63	5,70
N	14	9,86	—
O^{3}	24	16,90	—
	142	100,00.	

Das Malanilid löst sich in Schwefelsäure beim Erwärmen, in Salpetersäure mit gelblicher Farbe ohne Beihülfe von Wärme auf; Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak und verdünnte Kalilösung scheinen dasselbe nicht in gröfserer Menge als reines Wasser aufzunehmen; auch in Alkohol und Aether ist es ziemlich schwerlöslich, wenn auch nicht in demselben Grade, als im Wasser.

Eine beachtenswerthe Veränderung erleidet das Malanilid beim Kochen mit einer concentrirten Kalilösung : es wird nämlich dabei der gröfste Theil desselben zersetzt und von Kali aufgenommen, während ein schmieriger Körper auf der Oberfläche abgeschieden wird. Wird zu der Masse Wasser gegossen, so verwandelt sich die gelöste, gleichsam halbflüssige Substanz in ein weifses, unlösliches Pulver, das durch Waschen mit Wasser ganz frei von Kali erhalten werden kann. Dieses Pulver löst sich mit ziemlicher Schwierigkeit in Alkohol auf und krystallisirt daraus in kleinen Krystallgruppen und Nadeln; es kann ohne sichtbare Veränderung

zu erleiden über 225° erhitzt werden; bei höherer Temperatur schmilzt es, giebt bei gehöriger Vorsicht ein krystallinisch-blätteriges Sublimat und hinterläfst etwas Kohle, aber keinen unverbrennlichen Rückstand.

Die Elementaranalyse habe ich mit nur 0,119 Grm. ausführen können und dabei 0,280 Kohlensäure und 0,058 Wasser, oder

64,17 Kohlenstoff,
5,41 Wasserstoff

erhalten.

Diese Zahlen stimmen sehr genau mit dem Kohlen- und Wasserstoffgehalt des Tartanilids,

$C^{16}H^{8}NO^{4}$,

welches

64,00 Kohlenstoff,
5,33 Wasserstoff

enthält, überein, und da auch die übrigen Eigenschaften der in Rede stehenden Substanz unzweideutig auf das Tartanilid hindeuten, trage ich kein Bedenken, anzunehmen, dafs das *Malanilid durch Kali in Tartanilid übergeführt wird.* Es bedarf zwar das Malanilid zu dieser Verwandlung nur 1 Aeq. Sauerstoff aufzunehmen; die Metamorphose ist aber nicht Folge einer directen Oxydation, sondern einer Zersetzung, wobei vom Malanilid der gröfste Theil auf andere Art verändert und von Kali aufgelöst wird. Worin aber diese Veränderung eigentlich besteht, wurde noch nicht näher erforscht.

II. Die von dem rohen Malanilid abfiltrirte, wenig gefärbte Auflösung läfst nach gehöriger Abdampfung eine körnige Substanz fallen, welche der Hauptmasse nach aus dem

Malanil

ausgemacht wird. Um es zu reinigen, wird es in Wasser gelöst und von dem ungelösten Malanilid, welches, da es in Wasser nicht ganz unlöslich ist, hier in geringer Menge wieder zum Vorschein kommt, durch Filtriren getrennt. Wie-

wohl das Malanil schon aus dieser Lösung ziemlich rein sich abscheidet, ist es doch zweckmäfsiger, dasselbe durch einmaliges Behandeln mit Thierkohle als durch wiederholte Umkrystallisirungen vollständig zu reinigen.

Das Malanil krystallisirt sehr leicht und tritt dabei von etwas verschiedenem Aussehen, je nach der Beschaffenheit und der Concentration des Lösungsmittels auf: beim Erkalten einer concentrirten Wasserlösung bildet es feine, zusammengruppirte Nadeln, welche auch beim Verdampfen einer Alkohollösung gebildet werden; gewöhnlich scheidet es sich in perlmutterglänzenden Flittern ab; ist aber die wässerige Lösung sehr verdünnt, so krystallisirt es in rechtwinkeligen Täfelchen, die neben vollkommen scharfer Begrenzung äufserst dünn sind und gleich nach ihrer Entstehung ziemlich schön in verschiedenen Farben spielen; nach längerem Verweilen in der Mutterlauge zeigen sie diese Erscheinung nicht mehr.

Aufser in Wasser und Alkohol löst sich das Malanil auch in Aether in bedeutender Menge auf. Es schmilzt nahe bei 170° und giebt zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt ein feines, mehliges Sublimat.

Die Zusammensetzung wurde durch eine Elementaranalyse, wozu 0,38 Grm. angewendet wurden, ermittelt; es wurden erhalten 0,875 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

Die dem Anil der Aepfelsäure zukommende Formel

$$C^{20}H^{9}NO^{6},$$

welche aus dem Salze $C^{8}H^{6}O^{10}$, $C^{12}H^{7}N$ durch Verlust von 4 HO entsteht, leitet zu folgenden Zahlen, mit welchen ich die bei der Analyse gefundene Kohlen- und Wasserstoffmenge zusammenstelle:

			Gefunden
C^{20}	120	62,83	62,80
H^{9}	9	4,71	4,77
N	14	7,33	—
O^{6}	48	25,13	—
	191	100,00.	

III. Das Malanil verwandelt sich beim Kochen mit wässerigem Ammoniak in eine Säure, die

Malanilsäure,

welche mit Ammoniak verbunden ein schwer krystallinisches, körniges Salz liefert. Dieses Salz in Wasser gelöst giebt mit Barytwasser einen reichlichen Niederschlag, welcher, mit Schwefelsäure zersetzt, die Malanilsäure in der Auflösung liefert. Beim Versuche, dieselbe durch Abdampfen in der Wärme in fester Form zu gewinnen, zeigte es sich, dafs wenn die Schwefelsäure nur im geringsten Ueberschufs vorhanden war, sie dabei in Malanil zurückgeführt wurde. Dagegen erreicht man den Zweck sehr leicht, wenn man das Barytsalz nur mit wenig Wasser anrührt, die Masse erwärmt und mit Schwefelsäure unvollständig oder sehr genau zersetzt, wonach beim Erkalten der filtrirten Auflösung die Säure sich abscheidet uud durch Auflösen in Alkohol gereinigt werden kann.

Die Malanilsäure krystallisirt in schwach glänzenden, weifsen Krystallkörnern, die aus sehr kleinen Nadeln zusammengesetzt sind und kaum die Gröfse eines Stecknadelknopfs erreichen. Sie besitzt einen deutlich sauren Geschmack, röthet das Lackmuspapier und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Sie schmilzt bei ungefähr 145°. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und in geringerer Menge auch in Aether auf.

Die Salze der Malanilsäure zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre Löslichkeit in Wasser aus. Die Lösung des Ammoniaksalzes mit Kalkwasser versetzt bleibt klar; beim Kochen mit Kali entsteht eine schwache Trübung; essigsaures Bleioxyd erzeugt in derselben Lösung einen weifsen, in Wasser löslichen Niederschlag, Eisenchlorid einen Niederschlag von schöner gelber Farbe.

Malanilsaurer Baryt ist in Wasser in bedeutender Menge auflöslich und krystallisirt in schweeweifsen, kugelförmigen Krystallaggregaten, die gleichsam aus einem cylindrischen Kern bestehen, um welchen sich kleine Krystallkörner dicht zusammengedrängt haben. In Salmiak ist dieses Salz nicht löslich.

Malanilsaures Silberoxyd bildet einen weifsen Niederschlag, der vom Tageslicht leicht geröthet wird, sich in beträchtlicher Menge in Wasser auflöst und aus dieser Lösung in glänzenden Krystallflittern erhalten werden kann.

Die für die Malanilsäure theoretisch hergeleitete Formel

$$C^{20}H^{11}NO^{8},$$

d. h. $C^{8}H^{6}O^{10} + C^{12}H^{7}N - 2\,HO$, wurde durch die Bestimmung des Metallgehalts im Silbersalze bestätigt. Es gaben nämlich 0,4505 Grm. Salz 0,154 oder 34,19 pC. Silber, eine Quantität, die mit der nach der Formel :

$$AgO,\ C^{20}H^{10}NO^{7}$$

berechneten genau zusammenfällt; denn diese giebt 34,20 pC. Metall, wenn $Ag = 108{,}1$ ist.

IV. Das Malanil löst sich in grofser Menge im ersten Hydrat der Salpetersäure ohne bedeutendere Gas- oder Wärmeentwickelung auf. Aus der intensiv rothen Flüssigkeit schlägt Wasser einen fast weifsen, undeutlich krystallisirenden Körper nieder, welcher von einer harzigen Substanz in so grofser Menge begleitet wird, dafs die Reindarstellung der eigentlichen Nitroverbindung dadurch einigermafsen erschwert wird. Die rohe Masse schmilzt in warmem Wasser, löst sich aber beim Kochen leicht darin auf; beim Erkalten schiefsen feine Nadeln an, die offenbar von dem Harze noch sehr verunreinigt sind. Alkohol als Auflösungsmittel angewendet giebt kein genügenderes Resultat.

Diese Schwierigkeit bei der Reindarstellung des Nitromalanils wurde bei meinen Versuchen nicht beseitigt, weil

ich nur eine ziemlich unbedeutende Quantität desselben zu meiner Verfügung hatte. Auch stellte ich diese Verbindung eigentlich in der Absicht dar, um zu erfahren, ob sie, gleich wie das Pyrotartonitranil, Veranlassung zur Entstehung des Nitranilins geben könnte; ich habe aber in dieser Hinsicht eine entschieden verneinende Antwort erhalten. Beim Kochen mit einer Sodalösung, welche auch caustisches Natron enthielt, wurde die Nitroverbindung leicht aufgelöst, erlitt aber sonst keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Paranitranilin;

von *Demselben.*

Der Reductionsprocefs, wobei das Dinitrobenzol in das von Muspratt und Hofmann entdeckte Nitranilin, für welche Verbindung ich die Benennung Paranitranilin gebraucht habe, übergeführt wird, beruht bekanntlich auf einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffs, bei welcher Schwefel abgeschieden und Wasser neben der neuen Base gebildet wird. Derselbe wird durch folgendes Schema veranschaulicht :

$$\underbrace{C^{12}(H^4NO^4)NO^4}_{\text{Dinitrobenzol}} + 6\ HS = \underbrace{C^{12}(H^6NO^4)N}_{\text{Paranitranilin.}} + 4\ HO + 6\ S$$

Indessen zeigten sich bei meinen Versuchen, die Muspratt-Hofmann'sche Basis zu bereiten, einige Erscheinungen, welche vermuthen liefsen, dafs der wirkliche Verlauf bei ihrer Bildung nicht ganz genau mit dieser theoretischen Voraussetzung übereinstimmen möchte.

Ich habe geglaubt, jene Erscheinungen etwas genauer verfolgen zu müssen, zumal das reducirende Vermögen des

Schwefelammoniums von allgemeinerer Bedeutung für die Bildung organischer Basen ist.

1) Löst man Dinitrobenzol in Alkohol auf, sättigt diese Lösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff in dieselbe, so fangen nach einiger Zeit, wenn das Ammoniak nahe gesättigt ist, krystallinische Schuppen sich abzuscheiden an, welche in der rothgefärbten Auflösung möglicherweise mit Schwefel verwechselt werden könnten, die aber auf einem Filtrum gesammelt und mit Alkohol gewaschen ganz weifs werden, in Wasser sich äufserst leicht auflösen und als *unterschwefligsaures Ammoniumoxyd* erkannt werden können. Ich habe dieselben im hiesigen Laboratorium analysiren lassen und gefunden, dafs sie nach der Formel

$$NH^4O,S^2O^2$$

zusammengesetzt sind, eine Verbindung, die meines Wissens bis jetzt nicht untersucht worden ist, denn Rammelsberg's Analyse *) bezieht sich auf ein wasserhaltiges Salz.

2) Wird die von den Krystallen abfiltrirte, rothgefärbte Auflösung abgedampft, so scheidet sich viel Schwefel ab; wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erhält man bei fortgesetzter Abdampfung wieder einen schwefelgelben, krystallinischen Niederschlag, der aber nicht, wie man angenommen hat, aus reinem Schwefel besteht, sondern neben diesem Körper eine bedeutende Menge einer organischen Schwefelverbindung enthält, welche in gewisser Hinsicht als eine schwache Base betrachtet werden kann. Sie löst sich nämlich, wiewohl äufserst schwierig, in Chlorwasserstoffsäure auf und wird von den Alkalien aus dieser Auflösung niedergeschlagen. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit gelingt es aber nicht, dieselbe aus der schwefelhaltigen Masse auszuziehen; ich habe defshalb zu ihrer Abscheidung einen

*) Gmelin, Handb. I, 864; 4. Aufl.

andern Weg eingeschlagen und die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Der freie Schwefel wurde dabei ausgezogen, während ein gelbes Pulver ungelöst zurückblieb. Dasselbe wurde zu wiederholten Malen mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dann mit Alkohol und Wasser ausgewaschen.

Unter den vielen Körpern, mit welchen ich diese Substanz behandelt habe, giebt es nur einen, welcher sie vollständig und ohne Anwendung erhöhter Temperatur auflöst: es ist diefs die concentrirte Schwefelsäure; doch mufs auch diese, um wirksam zu sein, in grofsem Ueberschufs zugefügt werden. Man erhält eine gelbliche Auflösung, welche schon von einer geringen Menge Wasser unter Abscheidung eines voluminösen gelben Niederschlages zersetzt wird. Ich habe versucht, dieses Verhalten zur mechanischen Reinigung der fraglichen Substanz zu benutzen. Nachdem nämlich der Schwefel auf oben angeführte Weise entfernt worden war, wurde das gelbe Pulver in Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Asbest filtrirt und mit Wasser niedergeschlagen. Der Niederschlag liefs sich ohne Schwierigkeit von Schwefelsäure befreien. Derselbe wurde sowohl mit Alkohol als Wasser ausgekocht, schien aber bei dieser Behandlung zersetzt zu werden. Denn die bei der Analyse gefundenen Quantitäten von Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff liefsen sich auf keine wahrscheinliche Formel zurückführen. Der Schwefelgehalt wurde zu 51 pC. gefunden.

3) Da die Vermuthung sehr nahe lag, dafs der untersuchte Körper ein Verwandlungsproduct des Paranitranilins war und nicht, wie ich erst angenommen hatte, gleichzeitig mit diesem aus dem Dinitrobenzol gebildet wurde, versuchte ich die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von reinem Paranitranilin. Das Resultat entsprach der Voraussetzung vollständig. Nachdem nämlich die so behandelte Flüssigkeit einige Zeit in einer

verkorkten Flasche gestanden, schied sich das unterschwefligsaure Ammoniak allmälig aus; beim Verdampfen der Lösung wurde ein gelber Körper niedergeschlagen, welcher, von der nur einen geringen festen Rückstand hinterlassenden Mutterlauge getrennt, mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig behandelt wurde. Der unlösliche Rückstand war von einer harzigen Substanz, die mit warmem Alkohol ausgezogen wurde, begleitet und wurde zur vollständigen Entfernung des unterschwefligsauren Salzes zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Ich habe diesen Körper bei meinen Versuchen *Nithialin* benannt.

Der Schwefelgehalt desselben wurde durch Glühen in einer Glasröhre mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Baryt und Berechnung aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde gefunden; der Kohlen- und Wasserstoff wurde auf gewöhnliche Weise mit Beachtung der Vorsichtsmafsregel, welche der Schwefelgehalt erheischte, durch Verbrennung mit Kupferoxyd ermittelt. Die Stickstoffbestimmung konnte leider aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

1) 0,282 Grm. gaben 0,728 schwefelsauren Baryt, entsprechend 35,45 pC. Schwefel.

2) 0,405 Grm. gaben 0,598 Kohlensäure und 0,158 Wasser, entsprechend 40,27 pC. Kohlenstoff und 4,34 pC. Wasserstoff.

Nach diesen Bestimmungen habe ich für das Nithialin die Formel

$$C^{12}H^{8}N^{2}S^{4}O$$

berechnet, welche mit denselben ohne bedeutendere Abweichungen, wie folgende Zusammenstellung darthut, übereinstimmt:

			Gefunden.
C^{12}	72	40,00	40,27
H^{8}	8	4,45	4,34
N^{2}	28	15,55	—
S^{4}	64	35,56	35,45
O	8	4,44	—
	180	100,00	

Diese Formel, die ich unter eine mehr wissenschaftliche Gestalt nicht bringen kann, läfst sich leicht aus der des Paranitranilins herleiten, wenn man annimmt, dafs 1 Aeq. von diesem und 5 Aeq. Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt wurden, dafs 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Wasser ausgetreten sind, während die übrigen Bestandtheile das Nithialin gebildet haben.

$$C^{12}H^{6}N^{2}O^{4} + 5\ HS = C^{12}H^{8}N^{2}S^{4}O + 3\ HO + S.$$

Durch diese Gleichung ist allerdings nicht das Auftreten des unterschwefligsauren Salzes erklärt; es ist aber auch in derselben weder für die Entstehung des harzigen Körpers, noch für den Sauerstoffgehalt des Alkohols, welche wohl den Procefs bedeutend modificiren könnten, Rechnung getragen.

Was übrigens die Eigenschaften des Nithialins betrifft, so werde ich sie in folgender Beschreibung zusammenfassen: Es bildet ein gelbes, glanzloses, amorphes Pulver; kann ungefähr bis 150° erhitzt werden ohne eine Zersetzung zu erleiden; bei 200° dagegen wird es schon rasch zerstört; angezündet brennt es mit Flamme, riecht dabei anfangs nach schwefliger Säure und hinterläfst eine schwerverbrennliche Kohle; schmelzendes Kalium entzündet sich beim Erhitzen in Berührung mit demselben; die geglühte Masse reagirt auf Kohlensäure und Schwefel und hinterläfst mit Säure behandelt einen braunen flockigen Rückstand ungelöst.

In Wasser ist das Nithialin fast ganz unlöslich, auch Alkohol nimmt nur eine äufserst geringe Quantität davon auf, doch wird er beim Kochen damit deutlich gelb gefärbt; Aether und Chloroform sind fast ohne Wirkung. Das Verhalten zu den Säuren wurde schon oben angedeutet; es ist in denselben sehr schwer löslich, mit Ausnahme der Schwefelsäure, worin man ohne Schwierigkeit auch gröfsere Mengen Nithialin auflösen kann. Die Auflösung wird von Wasser und vollständiger von Alkalien zerlegt; Platinchlorid giebt in derselben

einen rothbraunen Niederschlag, der bald fast schwarz wird und ungefähr 40 pC. Platin enthält.

Concentrirtes Kali wirkt beim Kochen auflösend, zugleich aber auch zersetzend ein; in der alkalischen Auflösung erzeugt Chlorwasserstoffsäure einen gelben, im Ueberschufs der Säure löslichen Niederschlag, der bei Zusatz von Ammoniak wieder entsteht und an der Luft leicht eine grüne Farbe annimmt.

Das hier abgehandelte Metamorphosenproduct scheint dem Paranitranilin eigenthümlich zu sein; ich habe mich wenigstens überzeugt, dafs weder aus dem Nitranilin, noch aus der Nitronaphtalose oder Nitronaphtalèse entsprechende Verbindungen erhalten werden können. Die letztgenannten Verbindungen setzen bei ihrer Verwandlung in die von Zinin entdeckten Basen nur reinen Schwefel ab, wogegen das Nitranilin durch Schwefelammonium keine Veränderung erleidet.

Ueber das Phloretin;

von Dr. *Heinrich Hlasiwetz.*

(Briefliche Mittheilung.)

Durch Behandlung des Phloretins mit Aetzkali habe ich zwei neue Zersetzungsproducte erhalten, eine Säure und einen indifferenten Körper, beide krystallisirt und von ausgesprochenem chemischem Character, welche, wie ich glaube, über die Natur dieses Körpers aufzuklären sehr geeignet sind.

Die folgende Methode der Darstellung hat sich mir nach vielfachen Versuchen am besten empfohlen; es ist leicht, sich nach derselben in kurzer Zeit eine ansehnliche Menge der beiden interessanten Körper zu bereiten.

Phloretin wird in Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht gelöst (etwa 200 CC. auf 1 Loth Phloretin) und kochend eingedampft, bis die Masse dick und breiig geworden ist. (Schmelzen hat eine weitergehende Zersetzung zur Folge.) Die wieder aufgelöste Masse wird mit Kohlensäure behandelt, um den Aetzkaliüberschufs wegzunehmen, dann neuerdings eingedampft und die Salzmasse mit Alkohol ausgekocht.

Der Alkohol löst das Kalisalz der neuen Säure und eine Spur eines indifferenten Körpers, der seiner Hauptmenge nach bei dem kohlensauren Kali bleibt. Die alkoholische Lösung bräunt und zersetzt sich etwas, wenn man sie geradezu eindampft oder abdestillirt, und defshalb ist es besser, sie mit Aether zu versetzen, und das Kalisalz, welches darin unlöslich ist, herauszufällen.

Die Abscheidung erfolgt in Form einer concentrirten öligen Lauge, von der man den Aether abgiefst, die man mit Wasser verdünnt, durch Kochen die letzten Reste Aether verjagt, und wenn sie wieder syrupdick und kalt geworden ist mit Salzsäure zersetzt. Sofort erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallen der neuen Säure; man prefst sie ab, löst sie in starkem Alkohol, wobei eine kleine Menge Chlorkalium zurückbleibt, läfst krystallisiren, und reinigt dann am besten durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser.

Diese Säure, die ein grofses Krystallisationsvermögen hat, aus Wasser leicht in zolllangen spröden Prismen, aus Aether, worin sie schon in der Kälte leicht löslich ist, in dicken zolllangen und fast ½ Zoll breiten Krystallen erhalten werden kann, nenne ich Phloretinsäure. (Diesen Namen verdient sie, glaube ich, mehr, als die Nitrophloretinsäure von Stafs, die auch öfters so genannt wird; übrigens steht die letztere durchaus nicht in der Beziehung zu der neuen Säure, die der Name ausdrückt.)

Die Phloretinsäure verhält sich gegen Reagentien wie eine Flechtensäure. Sie färbt sich mit Ammoniak an der Luft roth, mit Bleichkalklösung vorübergehend rothbraun, mit Eisenchlorid grün. Metallsalze fällen sie nicht, Bleizucker und salpetersaure Quecksilbersalze ausgenommen. Sie schmeckt säuerlich adstringirend, reagirt sehr sauer, zersetzt mit Leichtigkeit kohlensaure Salze, und giebt neutrale Lösungen, aus denen die phloretinsauren Salze leicht krystallisiren. Auf diese Weise wurde das Kali-, Natron-, Magnesia-, Baryt- und Zinksalz dargestellt und analysirt.

Das Silbersalz war durch Zersetzung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten worden.

Am Schönsten krystallisirt das Baryt- und Zinksalz.

Die Analysen aller dieser Salze führten in Uebereinstimmung mit den Verbrennungen der reinen Substanz zu der Formel : $C_{18}H_{10}O_5$, HO für die Säure. Sie ist einbasisch; die allgemeine Formel ihrer Salze ist $C_{18}H_{10}O_5$, MO.

Bei dem Salzrückstand, aus welchem man durch Alkohol das rohe phloretinsaure Kali ausgezogen hatte, findet sich nun noch die Hauptmasse eines andern, eben so interessanten Körpers, der daraus erhalten wird, wenn man die Lösung dieses Rückstandes in Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, dann auf dem Wasserbade eindampft und die trockene Salzmasse mit starkem Alkohol auskocht.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wiederauflösen des Zurückgebliebenen in Wasser krystallisirt bei gehöriger Concentration sehr bald die gröfste Menge dieser Substanz heraus. Die Mutterlaugen geben beim Verdampfen noch mehr davon. Die auffallendste Eigenschaft dieses Körpers ist, dafs er überaus süfs schmeckt, wefshalb er bis auf weiteres Phloroglucin genannt sein mag. Es hat derselbe die gröfste Aehnlichkeit mit dem Orcin; so hat er aufser dem Geschmack das Verhalten gegen Lösungsmittel, Metallsalze, Alkalien,

Ammoniak, Eisenchlorid, Bleichkalk mit demselben fast ganz gemein.

Es läfst sich eben so schwer reinigen und farblos erhalten, wie Orcin, und giebt wie dieses eine sehr gut krystallisirte, leicht darzustellende Bromverbindung, welche benutzt wurde, um die (empirische) Formel des Körpers mit gröfserer Sicherheit festzustellen.

Diese ist einer Reihe übereinstimmender Analysen zufolge für die aus Wasser krystallisirte Substanz = $C_{12}H_{10}O_{10}$, für die aus Aether krystallisirte oder getrocknete Substanz = $C_{12}H_6O_6$. Die Bromverbindung ist ein Substitutionsproduct, welches an der Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff 3 Aeq. Brom enthält. Sie hat viele Aehnlichkeit mit dem Bromorceïd. Ihrer Zusammensetzung nach ist für die reine Substanz nur die Formel mit C_{12} möglich, obwohl die Analysen noch eine grofse Anzahl zulassen, deren C und H in dem Verhältnifs von 12 : 10 oder 12 : 6 steht. — Das Phloroglucin giebt endlich, wie das Orcin auch, eine Bleiverbindung, worin auf 4 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. $C_{12}H_6O_6$ enthalten ist.

Aufser diesen beiden Körpern wird bei der Spaltung des Phloretins durch Alkalien kein weiteres Product gebildet, und man kann daher dieselbe in folgender Weise ausdrücken :

$$\underbrace{C_{30}H_{15}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + \underbrace{KO, HO}_{} = \underbrace{C_{18}H_{10}O_5, KO}_{\text{phloretins. Kali}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Die Formel $C_{30}H_{15}O_{10}$ für das Phloretin ist die schon von Liebig aufgestellte, die allen directen Ergebnissen der Analysen am besten entspricht, für die sich nach sorgfältigen Versuchen neuerdings Roser entschied, und die nun durch dieses Zerfallen ikre volle Bestätigung findet.

Dieses Zerfallen selbst hat die gröfste Aehnlichkeit mit dem einer gepaarten Aetherverbindung durch Alkalien.

Die beiden neu gebildeten Substanzen aber stehen offenbar zu keinen andern Körpern näher, als zu den eigenthüm-

lichen Bestandtheilen der Flechten. Die Aehnlichkeit des Phloroglucins mit dem Orcin ist in die Augen springend; es ahmt dasselbe in seinen hauptsächlichsten Verhältnissen so nach, dafs man bei oberflächlicher Betrachtung es damit verwechseln könnte.

Die Formeln aber geben bis jetzt wenig Aufschlufs über diese Aehnlichkeit, da auch die des Orcins noch ganz empirisch ist.

$$\underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}} + C_2H_2 - O_2 = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}$$

Uebrigens lassen alle diese indifferenten Flechtenkörper, die ja höchst wahrscheinlich sehr nahe mit einander verwandt sind, aus ihren Formeln diese Verwandtschaft bis jetzt noch schwer erkennen :

$C_{34}H_{18}O_6$	Betaorcin
$C_{24}H_{16}O_{14}$	Pikroerythrin
$C_{18}H_8\ O_7$	Roccellinin
$C_{14}H_8\ O_4$	Orcin
$C_{12}H_6\ O_6$	Phloroglucin
$C_8\ H_{10}O_8$	Erythroglucin und vielleicht
$C_6\ H_7\ O_6$	Mannit.

Die Phloretinsäure ähnelt der Everninsäure im Verhalten. Auch ihre empirischen Formeln differiren nur im Sauerstoffgehalt.

$C_{18}H_{10}O_8$ = Everninsäure, $C_{18}H_{10}O_6$ = Phloretinsäure.
Anderentheils habe ich die Vermuthung, die es mir vielleicht glückt in der Folge zu bestätigen, dafs diese Säure vermöge gewisser Zersetzungsproducte in einer Beziehung zur Phenylreihe steht.

Ob die Phloretinsäure $C_{18}H_{11}O_6$ und das Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ mit einander etwas gemein haben, mufs directen Versuchen aufzuklären überlassen bleiben.

Was endlich das Phloretin selbst betrifft, so scheint es mir am passendsten, es unter dieselben Gesichtspuncte zu bringen, wie die gepaarten Flechtensäuren, die auch mehr oder minder leicht in ähnliche Paarlinge zerfallen. Wir hätten dann :

$$\begin{aligned}
\underbrace{C_{34}H_{16}O_{15}}_{\text{Betaorsellsäure}} &= \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_8O_7}_{\text{Roccellinin}} \\
\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2\,HO &= \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure}} \\
\underbrace{C_{40}H_{22}O_{20}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2\,HO &= \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} \\
\underbrace{C_{30}H_{15}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + 2\,HO &= \underbrace{C_{18}H_{11}O_6}_{\text{Phloretinsäure}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}
\end{aligned}$$

Ueber Quercitrin und Rutinsäure;
von *Demselben.*

Wenn man die Angaben über diese beiden Körper, wie sie nach und nach von Chevreul, Bolley *), Rigaud **) Borntráger ***), Rochleder und mir †) und Stein ††) gemacht worden sind, aufmerksam vergleicht, so findet man, dafs dieselben in jeder Beziehung gleichlautend sind, und was die analytischen Resultate angeht, so zeigt eine einfache Betrachtung, dafs es sich, sofern sie differiren, nur um eine Differenz im Wassergehalt handelt. Ich habe an einem andern Orte †††) diese Daten ganz ausführlich ausgezogen und

*) Diese Annalen XXXVII, 101.

**) „ „ XC, 283.

***) „ „ LIII, 385.

†) Sitzungsberichte der k. Academie zu Wien, Januarheft 1852.

††) Programm d. polyt. Schule zu Dresden, März 1853, u. pharm. Centralblatt 1853, S. 193.

†††) Sitzungsberichte der k. Academie in Wien.

nebeneinander gestellt, und bin der Ueberzeugung, dafs diese beiden Körper identisch sind.

Das Quercitrin ist nach Rigaud bekanntlich eine gepaarte Zuckerverbindung mit dem Paarling Quercetin. Dieser Paarling ist bei der Rutinsäure noch nicht für sich analysirt worden; die Angaben aber über die Ausscheidung desselben mit verdünnten Mineralsäuren liegen von Stein, Rochleder und mir vor.

Stein spricht auch ausdrücklich von der Zuckerprobe, die er nach Abscheidung desselben gemacht hat. Um darüber jeden Zweifel zu beseitigen, habe ich mit Rutinsäure aus Capparis spinosa diesen Versuch quantitativ wiederholt und dieselbe Zuckermenge gefunden, wie Rigaud und wie sie die Formel des Quercitrins verlangt.

0,255 Grm. wurden mit verdünnter Schwefelsäure durch vierstündiges Sieden zersetzt. Die Flüssigkeit hatte sich mit gelben zarten Krystallen erfüllt, und als diese abfiltrirt wurden, erschien die anfangs gelbe Lösung farblos. Die saure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf 250 CC. verdünnt.

10 CC. Fehling'scher alkalischer Kupferoxydlösung, welche 0,05 Grm. Zucker entsprachen, brauchten von dieser verdünnten Flüssigkeit 110 CC., um vollständig reducirt zu werden.

Hieraus berechnen sich 44,5 pC. Zucker. Der rückständige gelbe Körper hatte alle Eigenschaften des Quercetins; er betrug 0,148 Grm. = 58,03 pC.

Die Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ für das Quercitrin verlangt :

44,6 pC. Zucker und 59,8 pC. Quercetin.

Theorie und Versuch vergleichen sich nach dieser Rigaud'schen Formel ferner wie folgt :

	berechnet	gefundenes Mittel
C_{36}	53.59	53,39
H_{19}	4,71	5,05
O_{21}	41,70	41,56

Die Rutinsäure hatte den Analytikern ergeben :

	Bornträger		Rochleder u. Hlasiwetz	Stein		
C	50,34	50,27	50,15	50,94	50,92	50,66
H	5,55	5,54	5,70	5,59	5,52	5,51
O	44,11	44,19	44,15	43,46	43,54	43,81

und darauf hat zuerst Bornträger $C_{12}H_8O_8$ berechnet. Mehrere Angaben jedoch weisen darauf hin, dafs dieser Körper mit ungleichen Mengen Wasser erhalten werden kann, worüber schon Bornträger bemerkt :

„Die Langsamkeit, womit sich die Rutinsäure aus ihren Lösungen wieder absetzt, beruht vielleicht darauf, dafs die Substanz in diesen Auflösungen eine andere Zusammensetzung hat, als in ihrem krystallisirten Zustande. Vielleicht enthält sie im letzteren 1 Atom HO mehr, welches sich bei der Einwirkung des heifsen Lösungsmittels von ihr trennt, aber nachher bei der Krystallisation ganz allmälig wieder von ihr aufgenommen wird."

Dazu fand Stein für die aus Essigsäure krystallisirte Rutinsäure :

C	53,69
H	4,90
O	41,40,

was mit Rigaud's Zahlen vollständig übereinstimmt.

Die wasserhaltige Substanz ist dann $= C_{36}H_{19}O_{21} + 3\ HO$

	berechnet		gefunden im Mittel aller Analysen
C_{36}	216	50,23	50,54
H_{22}	22	5,34	5,57
O_{24}	192	44,43	43,89
	430	100,00	100,00.

Rochleder und ich haben zwar eine Bleiverbindung untersucht, deren empirische Formel wir damals der angenommenen Formel $C_{12}H_8O_8$ gemäfs deuteten. Auf die Formel

rathsam sein, bei gerichtlichen Untersuchungen nicht allein die Schwefelsäure für den Versuch im Marsh'schen Apparat vorher zu reinigen, sondern sie auch früher arsenfrei für die Bereitung concentrirter Salzsäure zu machen, wenn diese letztere durch Oxydation und Zerstörung der organischen Massen mittelst chlorsaurem Kali in Gebrauch kommt, mit mehr Sicherheit vielleicht, als dieses durch blofses Wechseln der Absorptionsflüssigkeit bei der Destillation geschehen kann, wo entweder der Punkt der Entfernung des Arsens willkürlich gewählt, oder umständliche Prüfungen ihm vorausgehen müssen.

Analyse der unteren Schicht der Lüneburger Infusorienerde.

Organische Substanzen und Wasser	24,43
Kieselerde	74,48
Eisenoxyd	0,39
Kohlensaurer Kalk	0,34
	99,64.

Verglichen mit der oberen Lage (diese Ann. Bd. XCV, S. 292) ergiebt sich ein weit gröfserer Gehalt an organischen Substanzen und Feuchtigkeit. Letztere, als nothwendige Lebensbedingung für die Thiere, kann so bedeutend sein, dafs sich die Erde selbst in trockener Jahreszeit wie ein vollgesogener Schwamm ausdrücken läfst. Die untere Schicht enthält mehr lebende Organismen, als die obere, daher die gröfsere Menge verbrennlicher Substanzen. Abgesehen davon finden wir sie mit vegetabilischen Resten, Wurzelfasern u. s. w. durchwebt. Nach dem Glühen hat die zurückbleibende Kieselerde eine rein weifse Farbe, während die obere Schicht einen röthlichen Ton — beigemengtes Eisenoxyd — blicken läfst.

W. Wicke.

Conservation der Brechweinsteinlösung.

Die bekanntlich so bald eintretende Zersetzung der Brechweinsteinlösung kann man nach Ed. Harms verhüten, wenn man zur Bereitung ein Gemische von Wasser und Alkohol anwendet. Nach ihm soll man das Salz in 50 Theilen Wasser auflösen und 10 Theile Alkohol zumischen. 1 Drachme dieser Lösung enthält dann 1 Gran Brechweinstein. *W.*

Ausgegeben den 15. October 1855.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVI. Bandes zweites Heft.

Ueber die Anwendung des zweifach-chromsauren Kalis bei maſsanalytischen Versuchen;

von Dr. *W. Casselmann*.

Gelegentlich der Analyse einer chromsäurehaltigen Substanz drängte sich mir die Frage auf, ob sich die von Bunsen aufgefundene volumetrische Bestimmungsmethode der Chromsäure nicht vielleicht in der Weise vereinfachen lasse, daſs man, nachdem die saure Lösung derselben mit einer Lösung von schwefliger Säure von bekanntem Gehalt im Ueberschuſs versetzt worden, den zur Reduction nicht verbrauchten Theil der letzteren durch eine Jodlösung von ebenfalls bekanntem Gehalt titrirt. Versuche, welche ich zur Beantwortung dieser Frage anstellte, verneinten dieselbe jedoch, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, wo die Zahlen in der ersten Spalte die bei vier Versuchen angewandten Mengen chemisch reinen zweifach-chromsauren Kalis und die in der zweiten die aus den Resultaten der angedeuteten Analyse berechneten Mengen desselben Salzes in Grammen angeben :

0,0634	0,1098
0,0414	0,0688
0,0511	0,0857
0,0374.	0,06459.

Bald nach diesen Versuchen erhielt ich Kenntnifs von den Vorschlägen, welche Streng über die Anwendung des zweifach-chromsauren Kalis bei volumetrischen Analysen gemacht hat, und welche ebenfalls zum Theil auf der Annahme beruhen, dafs freie Chromsäure durch schweflige Säure zu Chromoxyd reducirt wird (Pogg. Annalen XCII, 76) und Schwefelsäure erzeugt. Auch Mohr hat in einer in diesen Annalen (XCIII, 51) veröffentlichten Abhandlung Streng's Methode besonders empfohlen, was mich veranlafste, um mich über den Grund der bei aller Unregelmäfsigkeit in den Verhältnifszahlen doch stets nach einer Seite hin stattfindenden Abweichung der angeführten Resultate zu unterrichten, weitere Versuche anzustellen, deren Ergebnifs ich im Nachstehenden mittheilen will, da es nicht in allen Beziehungen mit den Erfahrungen der genannten Chemiker übereinstimmt.

Es zeigte sich dabei, dafs der Verdünnungsgrad der Flüssigkeiten von grofsem Einflufs darauf ist, ob die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Chromsäure der Formel:

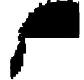
$$3\ SO_2 + 2\ CrO_3 = 3\ SO_3 + Cr_2O_3$$

gemäfs stattfindet. Bei grofser Concentration ist diefs allerdings der Fall, wie folgende Versuche beweisen.

Der Gehalt einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniumoxyd (mit ungefähr 3,5 pC. an schwefliger Säure) wurde durch zweifach-chromsaures Kali volumetrisch bestimmt und das Resultat durch eine Titrirung mit einer Jodlösung controlirt. Da jedoch zu letzterem Versuche nur sehr verdünnte Lösungen von schwefliger Säure anwendbar sind, so wurde eine zweite Lösung des Salzes durch Vermischen von 10 CC. der ersteren mit genau 90 CC. Wasser dargestellt. Die Lösung des zweifach-chromsauren Kalis enthielt 0,0215675 Grm. in 1 CC., die Jodlösung 0,0046298 Grm. Jod in 1 CC. Man liefs die Lösung des schwefligsauren Ammoniumoxyds in geringem Ueberschufs in die mit Salzsäure vermischte, nach

einem vorläufigen Probeversuche abgemessene Menge der andern Lösung, und zwar, um einen Verlust von schwefliger Säure zu vermeiden, durch eine Trichterröhre portionenweis und unter häufigem Umrühren unten einfliefsen, und benutzte bei den Versuchen mit der concentrirten Lösung ein hohes cylindrisches Gefäfs, in welchem Falle nicht die geringste Menge schwefliger Säure durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Der Ueberschufs von schwefliger Säure wurde hierauf nach Hinzufügung von Stärkelösung und bei Anwendung des zweifach-chromsauren Kalis von Jodkaliumlösung durch die entsprechenden Flüssigkeiten bis zum Eintritt der Bläuung titrirt. Derselbe erreichte jedoch niemals 0,05 Gewichtsprocente der Flüssigkeit, so dafs eine unvollständige Einwirkung der schwefligen Säure auf etwa örtlich entstandene Jodstärke niemals stattfinden konnte. Auch wurde bei der Anwendung der verdünnteren Salzlösung, da die angegebene Verdünnung für sich noch nicht jenen Grad erreicht hatte, bei welchem schweflige Säure durch Jod vollständig oxydirt wird, aufserdem noch eine hinreichende Menge Wasser hinzugefügt, um das Volumen der Flüssigkeit so zu vermehren, dafs — abzüglich der Jodlösung — dieselbe 0,03 bis 0,04 Gewichtsprocente schweflige Säure enthalten haben würde. An Salzsäure (spec. Gewicht = 1,12) wurden bei den Versuchen mit der concentrirten Lösung 40, bei den mit der verdünnteren 10 CC. angewendet.

In der folgenden Tabelle enthält die Spalte V die angewandte Menge der verdünnteren Lösung von schwefligsaurem Ammoniumoxyd in Cubikcentimetern, J die erforderliche Jodlösung, J' die hiernach berechnete, für 20 CC. der verdünnten Salzlösung erforderliche Jodlösung; Ct die angewandte Menge der concentrirteren Salzlösung, Cr die dazu erforderliche Menge der Lösung des zweifach-chromsauren Kalis, Cr' die danach berechnete, für 20 CC. der Lösung Ct erforderliche Menge desselben S—



und Cr'' die ebenfalls zu 20 CC. der Lösung Ct erforderliche Menge des Chromsalzes, wie sie die Rechnung aus der Spalte J' ergiebt :

V	J	J'	Ct	Cr	Cr'	Cr''
16,01	50,075	62,55	18,87	49,40	52,35	52,39
15,69	48,95	62,39	18,80	49,15	52,28	52,27
15,65	48,40	61,85	19,01	49,35	51,91	51,81.

Die Reihenfolge der Versuche war diejenige, in welcher sie hier verzeichnet stehen. Da das schwefligsaure Ammoniumoxyd sich unter dem Einflufs der Luft ziemlich rasch verändert, so wurden je zwei correspondirende Versuche unmittelbar nach einander ausgeführt, so dafs das Salz nur während weniger Minuten eine constante Zusammensetzung zu besitzen brauchte, um richtige Schlüsse zuzulassen. Die benutzten Buretten waren sehr genau verglichen und gestatteten die zu den Zahlen der Spalten V und Ct verwendeten, unter Anwendung eines Spiegels, eine bis zu 0,02 CC. genaue Ablesung, die zu den Spalten J und Cr benutzten eine solche bis zu 0,05 CC.

Aus der dritten Spalte geht hervor, dafs 20 CC. der verdünnteren Lösung des schwefligsauren Salzes 0,073 Grm., 20 Grm. des concentrirteren demnach 0,73 Grm. Säure enthielten. Die gesammte Flüssigkeitsmenge betrug bei dem Versuch mit der concentrirteren Lösung nach dem Zusatz sämmtlicher Reagentien 120 CC.

Die Vergleichung der Zahlen der beiden letzten Spalten zeigt demnach, dafs die schweflige Säure, wenn sie ungefähr 0,6 Gewichtsprocente der gesammten Flüssigkeitsmenge beträgt, in der That $\frac{2}{3}$ Aequivalent Chromsäure, obiger Formel gemäfs, vollständig zu reduciren im Stande ist, — sowie dafs man nicht zu besorgen braucht, die entstandene Schwefelsäure würde schon bei dieser Concentration Jod aus dem Jodkalium frei machen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe, welche übrigens in derselben Weise ausgeführt wurde, betrug der Gehalt der Jodlösung 0,0049902 Grm. und der der Chromlösung 0,0238325 Grm. in 1 CC., und aufserdem wurde bei der Titrirung der concentrirteren Lösung des schwefligsauren Salzes zu der abgemessenen Chromsäurelösung so viel Wasser hinzugefügt, dafs das Gesammtvolum der Flüssigkeit nach dem Zusatz sämmtlicher Reagentien 296 CC. betrug. Es wurden folgende Resultate erhalten :

V	J	J'	Ct	Cr	Cr'	Cr''
15,97	47,85	59,92	19,78	48,23	48,76	48,96
16,135	48,25	59,80	19,98	48,50	48,59	48,86.

Man sieht, dafs die Reduction der Chromsäure bereits von der Uebereinstimmung mit der erwähnten Formel abzuweichen beginnt, wenn sich die angewandte schweflige Säure zu der gesammten Flüssigkeitsmenge nach dem Zusatz sämmtlicher Reagentien wie 0,25 : 100 verhält.

Um diese Abweichung noch weiter zu verfolgen, konnten die Versuche etwas vereinfacht werden. Es war nämlich nur erforderlich, zu untersuchen, in welcher Weise die zur genauen Titrirung eines und desselben schwefligsauren Ammoniumoxyds nöthigen Mengen von zweifach-chromsaurem Kali bei fortgesetzter Verdünnung variirten. Es wurde zu dem Zwecke bei den nachfolgenden Versuchen die Salzlösung stets zuerst in solcher Concentration angewandt, dafs die darin enthaltene Säure 0,5 Gewichtsprocente der gesammten Flüssigkeit nach dem Zusatz aller Reagentien betrug, und sodann bei den weiteren Versuchen die nach einem vorläufigen Probeversuch abgemessene Lösung des zweifach-chromsauren Kalis vor dem Hinzufügen der Lösung des schwefligsauren Salzes durch Wasser verdünnt, und der Ueberschufs der schwefligen Säure bis zur eintretenden Bläuung titrirt. In der nachfolgenden Uebersicht sind unter a die bei den Ver-

suchen abgemessenen Cubikcentimeter der Lösung des schwefligsauren Salzes, unter b die zugehörigen beobachteten Cubikcentimeter der Lösung des Chromsalzes, unter c die berechneten Cubikcentimeter des letzteren, welche für 20 CC. des anderen Salzes erforderlich gewesen wären, unter d die gesammten Flüssigkeitsmengen in Cubikcentimetern, von welchen stets 20 CC. Salzsäure waren, und unter e annähernd das Verhältniſs der angewandten Menge schwefliger Säure zu 100 Theilen der gesammten Flüssigkeit nach dem Zusatz aller Reagentien enthalten.

I.

Die Lösung des $\dot{K}\ddot{\bar{C}}r^2$ enthielt 0,0215675 Grm. Salz in 1 CC.

	a	b	c	d	e
1)	20,050	25,725	25,66	70	0,5
2)	20,135	25,510	25,33	210	0,17
3)	20,540	25,250	24,58	350	0,10.

Reihenfolge der Versuche : 1, 2, 3.

II.

	a	b	c	d	e
1)	20,22	25,62	25,34	70	0,5
2)	19,97	25,14	25,17	210	0,17
3)	20,16	24,65	24,45	350	0,10.

Reihenfolge der Versuche : 3, 2, 1.

III.

	a	b	c	d	e
1)	20,03	26,05	26,01	70	0,5
2)	20,065	25,01	24,92	420	0,083
3)	20,80	25,44	24,40	560	0,062.

Reihenfolge der Versuche : 2, 1, 3.

IV.

	a	b	c	d	e
1)	20,23	26,00	25,70	70	0,5
2)	20,13	24,94	24,77	420	0,083
3)	20,04	24,50	24,45	560	0,062
4)	20,60	24,70	23,98	700	0,05.

Reihenfolge der Versuche : 2, 1, 3, 4.

Zu jeder dieser vier Versuchsreihen diente eine andere Lösung des schwefligsauren Salzes; die Abmessungen der Lösungen geschahen dagegen bei allen 13 Versuchen stets aus denselben Theilen von Buretten, welche eine Ablesung bis auf 0,02 CC. gestatteten.

Es dürfte kaum nöthig sein, hervorzuheben, dafs zur Controle der Abmessung der zum Eintritt der Bläuung erforderlichen Menge des Chromsalzes die sich leicht darbietende Mafsregel der Ausmittelung der Quantität schwefliger Säure, welche die Bläuung wieder aufzuheben vermochte, nicht verabsäumt wurde. Ein Tropfen dieser Lösung, entsprechend 0,025 CC., war in allen Fällen dazu vollständig genügend.

An die beschriebenen Versuche schlossen sich aufserdem noch folgende :

Es wurde eine Mafsflasche (80 CC. fassend) voll reiner, sehr verdünnter schwefliger Säure nach Bunsen's Methode jodometrisch analysirt, nachdem sie erforderlichen Falles noch so weit verdünnt worden war, dafs sie weniger als 0,05 Gewichtsprocente Säure enthielt. Alsdann wurde dieselbe Mafsflasche voll oder zwei durch eine Lösung von chromsaurem Kali titrirt. Auch bei diesen Versuchen wurde die schweflige Säure in die nach einem vorläufigen Versuche abgemessene, mit hinreichender Salzsäure und Wasser vermischte Lösung des Chromsalzes eingegossen und der geringe Ueberschufs der schwefligen Säure durch das Salz zu Ende titrirt.

Eine Mafsflasche voll schweflige Säure verlangte 34,175 CC. reiner Jodlösung, welche 0,0049902 Grm. J in 1 CC. enthielt. Zwei Mafsflaschen würden also von einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche 0,005 Grm. in 1 CC. enthielt, wenn die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und der Chromsäure in Oxyd vorausgesetzt werden dürfte, 26,62 CC. verlangen. Bei zwei Versuchen,

bei welchen die Gesammtmenge der Flüssigkeit 1000 CC. betrug, zu der angewandten schwefligen Säure also im Verhältnifs 100 : 0,0086 stand, wurden aber in der That nur 14,15 und 14,05 CC. der Lösung des chromsauren Salzes erhalten.

In einem andern Falle verlangte die Mafsflasche voll schwefliger Säure 28,65 CC. einer Jodlösung, welche 0,0046298 Grm. J in 1 CC. fafste. Die Rechnung ergiebt sonach für dieselbe Menge schwefliger Säure für eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit 0,004964 Grm. Salz in 1 CC. 10,42 CC. Es wurden dagegen erhalten :

8,65 CC. bei 100 CC. Flüssigkeit, also bei etwa 0,033 pC. schwefliger Säure.

8,30 CC. bei 200 CC. Flüssigkeit, also bei etwa 0,016 pC. schwefliger Säure.

4,85 CC. bei 1000 CC. Flüssigkeit, also bei etwa 0,0033 pC. schwefliger Säure.

Bei einem dritten Versuche erforderte dieselbe Menge schwefliger Säure 23,10 CC. einer Jodlösung, welche 0,005 Grm. J in 1 CC. enthielt, und es wurde eine Lösung des zweifach-chromsauren Kalis angewandt, welche ebenfalls 0,005 Grm. Salz in 1 CC. hatte. Es hätten von letzterer 8,93 CC. jenen 23,10 CC. der Jodlösung äquivalent sein müssen. Der Versuch ergab jedoch

4,20 CC. bei 580 CC. Flüssigkeit, also bei etwa 0,005 pC. schwefliger Säure.

3,55 CC. bei 950 CC. Flüssigkeit, also bei etwa 0,003 pC. schwefliger Säure.

Es geht hieraus zur Genüge hervor, dafs mit zunehmender Verdünnung die zur Titrirung einer und derselben Menge schwefliger Säure erforderliche Menge zweifach-chromsauren Kalis abnimmt. Die Methode der Bestimmung der schwefligen Säure nach Streng kann daher für wissenschaftliche Zwecke eine nur sehr beschränkte Anwendung finden, da die Fälle

der Analysen von schwefliger Säure von solcher Concentration, dafs ein richtiges Resultat zu erzielen steht, sehr selten vorkommen werden. Uebrigens ist auch in diesen Fällen die Anwendung einer Lösung von zweifach-chromsauren Kali von geringerer Concentration als 0,02 Grm. in 1 CC. nur dann zulässig, wenn, wie möglicher Weise bei Analysen schwefligsaurer Salze, Flüssigkeiten zur Anwendung kommen, welche mehr als 1,2 pC. schweflige Säure enthalten. 0,012 Grm. schweflige Säure entsprechen nämlich ungefähr 0,018 Grm. zweifach-chromsaurem Kali, und wenn beide in der angegebenen Verdünnung zusammenkommen, so wird die gesammte Flüssigkeitsmenge 2 CC. betragen, also sich zu der schwefligen Säure wie 100 : 0,6 verhalten.

Um dem Grunde der Unzulässigkeit der in Rede stehenden Methode nachzuforschen, ist es erforderlich, die Voraussetzungen ins Auge zu fassen, auf denen sie beruht. Es sprechen sich diese in drei Processen aus, welche durch folgende Formeln ausgedrückt sein mögen :

$$SO_2 + J + HO = SO_3 + HJ$$
$$2\ CrO_3 + 3\ SO_2 = Cr_2O_3 + 3\ SO_3$$
$$2\ CrO_3 + 3\ HJ = Cr_2O_3 + 3\ HO + 3\ J.$$

Dafs die erste dieser Voraussetzungen vollkommen zutrifft, wenn die Concentration der schwefligen Säure geringer als 0,05 Gewichtsprocente ist, hat Bunsen zur Genüge dargethan. Es wäre nun aber bei den oben zuletzt beschriebenen Versuchen möglich gewesen, dafs die schweflige Säure beim Eintragen in grofse Wassermengen zum Theil durch den von letzteren aufgelösten Sauerstoff oxydirt worden wäre. Um hierüber Gewifsheit zu bekommen, wurde eine Mafsflasche voll schwefliger Säure durch die Jodlösung von 0,005 CC. Gehalt in 1 CC. sowohl für sich, als auch nach dem Eintragen in 1100 CC. Wasser titrirt. Im ersten Falle waren 25,4 CC., im andern, wo also der Gehalt an schwefli-

ger Säure ungefähr 0,0025 Gewichtsprocente betrug, 25,8 der Jodlösung erforderlich. Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei so bedeutenden Verdünnungen leicht einige Zehntel Cubikcentimeter zu viel erhalten werden, da der Eintritt der entschiedenen Bläuung stets einige Tropfen der Jodlösung mehr verlangt, als bei zehnfach gröfserer Concentration.

Bei einem andern Versuche erforderte die einfache Mafsflasche schweflige Säure 23,85 CC. und nach vorhergegangener Verdünnung mit 1500 CC. Wasser, also bei 0,0018 pC. schwefliger Säure, 23,71 CC. derselben Jodlösung. Man sieht, dafs der selbst in so grofsen Wassermengen aufgelöste Sauerstoff während der zu einem derartigen Versuche nöthigen Zeit noch keinen Einflufs auf die schweflige Säure ausübt.

Dafs die zweite der eben erwähnten Voraussetzungen, wenn sie auch bei passender Concentration zutrifft, bei gröfseren Verdünnungen nicht richtig ist, geht aus den am Eingange dieser Abhandlung erwähnten Versuchen hervor. Da bei denselben zu viel zweifach-chromsaures Kali erhalten worden, demnach für die Titrirung mit der Jodlösung zu wenig schweflige Säure übrig geblieben war, so mufste eine gröfsere Menge schweflige Säure von der Chromsäure — wenigstens scheinbar — oxydirt worden sein, als obiger Formel entspricht. Es sind hierbei offenbar vier verschiedene Fälle möglich, es könnte nämlich eine Reduction der Chromsäure zu Chromoxydul (CrO), oder eine Oxydation der schwefligen Säure zu Unterschwefelsäure, oder beides zusammen stattfinden. In dem letzten dieser drei Fälle, welcher am weitesten von der Formel abweicht, würde 1 Atom $\dot{K}\ddot{C}r^2$ 8 Atome $\ddot{S}$, also $\frac{8}{3}$mal so viel oxydiren, als der vorausgesetzten Formel entspricht, oder die zur Oxydirung einer und derselben Menge schwefliger Säure erforderliche Menge zweifach-chromsaures Kali würde höchstens bis zu einer dem umgekehrten Verhältnifs entsprechenden Grenze bei zunehmender

Verdünnung abnehmen. Endlich wäre es aber auch viertens möglich, dafs in verdünnten Lösungen schweflige Säure und Chromsäure neben einander existiren können, ohne auf einander zu wirken. Voraussichtlich müfste dieses Verhalten durch zunehmende Verdünnung begünstigt werden und die Menge unveränderter freier Chromsäure wachsen. Wird zu einer Flüssigkeit freies Jod gebracht, so werden die ersten Quantitäten desselben durch die freie schweflige Säure in Jodwasserstoff verwandelt werden, da erwartet werden kann, dafs alsdann auch die freie Chromsäure die Fähigkeit, auf Jodwasserstoff zu wirken, theilweise verloren haben wird; plötzlich aber wird ein Punkt eintreten, und zwar desto eher, je mehr freie Chromsäure vorhanden ist, wo die Chromsäure in ähnlicher Weise, wie die Schwefelsäure, ferner gebildete Jodwasserstoffsäure zu zersetzen im Stande sein würde, und daher die weitere Verwandlung von Jod in Jodwasserstoff hindert, so dafs alsdann hinzugefügte Stärkelösung blau gefärbt werden kann, ehe alle schweflige Säure oxydirt worden ist. In diesem Falle würde Jodlösung nicht mehr geeignet sein die schweflige Säure zu messen, und die Mengen zweifach-chromsauren Kalis, welche zur scheinbaren Oxydirung derselben Menge schwefliger Säure erforderlich sind, müfsten noch weit unter die obige Grenze verringert werden können.

Man kann daher erwarten, Auskunft auf die Frage, ob einer der drei ersten Fälle oder der letzte stattfindet, zu erhalten, wenn man die Grenze zu constatiren sucht, bis zu welcher die zur Oxydirung einer und derselben Menge schwefliger Säure erforderliche Menge chromsauren Kalis bei zunehmender Verdünnung abnimmt. Sollte dabei der Vorgang einem der drei ersten Fälle entsprechen, so kann ein zuverlässiges Resultat nur erhalten werden, wenn man die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Chromsäure selbst zu

Ende des Versuchs vollständig ausschliefst und dieselbe nur durch schweflige Säure reduciren läfst. In dieser Absicht wurden folgende Versuche gemacht.

Eine abgemessene Menge der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali (a in der folgenden Uebersicht) wurde in grofse, mit 10 bis 20 CC. Salzsäure vermischte Wassermengen eingetragen, sodann so viel Mafsflaschen voll schwefliger Säure hinzugefügt, bis jeder gelbliche Schimmer der Flüssigkeit verschwunden war, und zuletzt, also nach scheinbar vollendeter Reduction, der Ueberschufs der schwefligen Säure durch die Jodlösung titrirt. Sowohl die Lösung von zweifach-chromsaurem Kali als auch die vom Jod enthielten jede 0,005 Grm. Substanz in 1 CC. Die Mafsflasche der schwefligen Säure erforderte 24,55 CC. Jodlösung, also 0,12275 Grm. Jod, welche 0,0479 Grm. zweifach-chromsaurem Kali, demnach 9,58 CC. der Lösung äquivalent waren. Die Spalte b der Uebersicht enthält die Anzahl angewandter Mafsflaschen, c die zur Erzeugung der Bläuung erforderlichen CC. der Jodlösung, d die CC. der Jodlösung, welche danach der scheinbar oxydirten schwefligen Säure entsprechen; e die CC. der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche letzteren Cubikcentimetern der Jodlösung äquivalent sind, und f den Quotienten aus den Zahlen der Spalten a und e, aus welchem man ersieht, dafs die scheinbar zur Oxydation verwendete Menge Chromsäure nur die Hälfte von derjenigen beträgt, welche der Formel

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2O_3 + 3\,SO_3$$

zufolge erforderlich gewesen sein würde. Unter g sind die Cubikcentimeter der gesammten Flüssigkeitsmenge und unter h das ungefähre Verhältnifs der scheinbar oxydirten Menge schwefliger Säure zu 100 Theilen jener Flüssigkeitsmenge enthalten.

a	b	c	d	e	f	g	h
18,53	4	1,15	97,05	37,88	¼	1750	0,0069.
9,40	2	0,60	48,50	18,92	¼	1750	0,0035.

Bei einem andern Versuche wurde beabsichtigt, 29,89 CC einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche 0,001666 Grm. in 1 CC. enthielt, nach dem Eintragen in ein Gemenge von 4000 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure durch eine schweflige Säure zu reduciren, von welcher eine Mafsflasche (265 CC. fassend) 99,10 CC. Jodlösung (0,005 Grm. J in 1 CC.) zur Oxydation erforderte. Nach dem Zumischen der Mafsflasche voll schwefliger Säure erschien die Flüssigkeit noch sehr deutlich gelb gefärbt, und nach dem Hinzufügen von Stärke genügten wenige Tropfen der Jodlösung zum Hervorrufen der blauen Färbung. 99,10 CC. der Jodlösung sind aber 116 CC. der Chromlösung äquivalent, wenn die Einwirkung der schwefligen Säure nach der vorstehenden Formel beurtheilt wird. Es ist daher die nahezu vierfache Menge an schwefliger Säure so wenig hinreichend gewesen, um die Chromsäure zu reduciren, dafs letztere sogar noch deutlich durch ihre Farbe wahrgenommen werden konnte. Es geht diese Quantität weit über diejenige hinaus, welche die etwa vorausgesetzte gleichzeitige Bildung von Chromoxydul und Unterschwefelsäure verlangen würde, und es mufs daher der letzte der oben erwähnten vier Fälle wirklich vorliegen.

Thatsächlich zeigt sich wenigstens, dafs reine schweflige Säure in äufserster Verdünnung auf Jodlösung genau so wirkt wie bei der normalen Concentration, ferner, dafs sowie Chromsäure dabei gegenwärtig ist, die Oxydirung der schwefligen Säure durch Jod verhindert wird, jedoch nicht in einem Umfange, wie irgend ein zwischen der schwefligen Säure und der Chromsäure möglicher Procefs erwarten lassen müfste, und es bleibt daher nichts anderes übrig anzunehmen, als dafs bei einem gewissen Grade der Verdünnung schweflige

Säure und Chromsäure neben einander existiren können, ohne auf einander zu wirken, und diefs ist der Hauptgrund, welcher die Unanwendbarkeit der Methode von Streng bei nicht sehr concentrirten Lösungen verursacht.

Dafs hierbei eine Reducirung der Chromsäure zu Oxydul nicht mit im Spiele ist, dafür spricht auch der Umstand, dafs eine Mafsflasche voll schwefliger Säure in 1000 CC. Wasser, welches mit einer Lösung von Chromoxyd in Salzsäure versetzt worden, dieselbe Menge Jod wie bei Anwendung reinen Wassers in Jodwasserstoff verwandelt.

Bei der von Streng vorgeschlagenen Methode kommt ferner die Einwirkung der Chromsäure auf Jodwasserstoff in Betracht. Um diesen Procefs zu studiren, wurde eine abgemessene Quantität der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit einem grofsen Ueberschufs von angesäuerter Jodkaliumlösung vermischt, das ausgeschiedene Jod durch einen Ueberschufs von schwefliger Säure reducirt und der Ueberschufs der letzteren jodometrisch ausgemittelt. Die Lösung des Jodkaliums, von dessen vollkommener Reinheit man sich vorher überzeugt hatte, enthielt 0,03 Grm. in 1 CC. und wurde bei jedem einzelnen Versuche zu 20 CC. angewandt; an Salzsäure wurden 20 bis 30 CC. hinzugefügt; eine Mafsflasche der schwefligen Säure erforderte 23,90 CC. Jodlösung (0,005 Grm. in 1 CC.) zur Oxydation. Die Spalte a der Uebersicht giebt die abgemessenen Cubikcentimeter der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali (0,005 Grm. in 1 CC.) an, b die angewandten Mafsflaschen voll schwefliger Säure, c die bei der Titrirung verbrauchten Cubikcentimeter der Jodlösung, d die hiernach durch die Chromsäure wirklich in Freiheit gesetzte Jodmenge, ausgedrückt in Cubikcentimetern der Normallösung, e die Cubikcentimeter der Jodlösung, welche in Freiheit hätten gesetzt werden müssen, wenn der Procefs nach der Formel :

$$2\ CrO_3 + 3\ HJ = Cr_2O_3 + 3\ HO + 3\ J$$

vor sich gegangen wäre, f den Quotienten der beiden letzten Jodmengen und g die Flüssigkeitsmengen in Cubikcentimetern vor dem Zusatz der schwefligen Säure.

a	b	c	d	e	f	g
18,80	3	23,26	48,44	48,20	1	55
18,54	3	17,50	54,20	47,50	1,14	550
18,70	4	0,59	95,01	47,92	1,9	1100.

Bei einer andern Versuchsreihe erforderte die Mafsflasche schweflige Säure 25,40 CC. Jodlösung zur Oxydation.

a	b	c	d	e	f	g
19,75	4	5,95	95,65	50,61	1,8	1100
9,80	2	9,55	41,25	25,11	1,6	550.

Bei dem ersten dieser Versuche beobachtet man eine vollkommene Uebereinstimmung mit der Theorie, indem die Jodmenge wirklich ausgeschieden worden ist, welche die Rechnung verlangte, und es ist dabei zu bemerken, dafs die Concentration der Flüssigkeit bezüglich des zweifach-chromsauren Kalis schon so gering war (0,17 pC., entsprechend 0,037 pC. $\ddot{S}$), dafs dasselbe schweflige Säure nicht mehr vollständig oxydirt haben würde. Bei zunehmender Verdünnung beobachtet man dagegen eine Vermehrung des ausgeschiedenen Jods. Sollte diese ihren Grund in einer etwa stattgefundenen Reduction der Chromsäure zu Oxydul haben, so dürfte sie das 1,33fache der ursprünglichen Menge nicht übersteigen. Die wirklich beobachtete Vermehrung steigt dagegen bis beinahe aufs Doppelte und ist mit einer Formel daher überhaupt nicht zu vereinbaren. Die Voraussetzung, dafs vor dem Hinzufügen der schwefligen Säure die Chromsäure bereits vollständig desoxydirt worden sei, bestätigt sich also nicht, und man mufs daher auch hier schliefsen, dafs, wie bereits bei den früheren Versuchen erwartet war, *bei hinreichender Verdünnung Jodwasserstoff und Chromsäure neben einander ohne gegenseitige Einwirkung bestehen können.* In

den vorliegenden Versuchen mit den geringeren Concentrationsgraden hat sich die Chromsäure nur theilweise mit dem Jodwasserstoff zersetzt und die später hinzutretende schweflige Säure reducirte einen weiteren Theil der Chromsäure, vermochte defswegen sowohl wieder das ausgeschiedene Jod, als auch noch später hinzugebrachtes in Jodwasserstoff zu verwandeln, ohne dafs es jedoch wegen des Restes der Chromsäure möglich war, die Menge der überschüssigen schwefligen Säure mit Jodlösung vollständig zu oxydiren und genau zu messen.

Auch über die Einwirkung des *Zinnchlorürs* auf Chromsäure habe ich zum Theil andere Erfahrungen gemacht, als Streng.

Wenn man Chromsäure zur volumetrischen Bestimmung einer Zinnchlorürlösung von solcher Concentration anwendet, dafs nach dem Zusatz sämmtlicher Reagentien der Zinngehalt der gesammten Flüssigkeitsmenge etwa 1 pC. beträgt, so erhält man richtige Resultate. Je mehr man jedoch die Flüssigkeit verdünnt, desto mehr nimmt die zur scheinbaren Oxydation des Zinnoxyduls erforderliche Menge Chromsäure ab, und es scheint auch hier keine Grenze zu geben, an welcher diese Abnahme aufhört.

Ich gründe diese Schlüsse auf folgende Versuche, bei denen in die mit hinreichender Salzsäure vermischten, nach einem vorläufigen Versuche abgemessenen, in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verdünnten Lösungen von zweifach-chromsaurem Kali eine Lösung von Zinnchlorür in geringem Ueberschusse eingetragen, und letzterer Ueberschufs nach Hinzufügen von Jodkalium und Stärkelösung durch die Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zu Ende titrirt wurde.

In der nachstehenden Uebersicht, welche eine Auswahl giebt von einer weit gröfseren Anzahl von Versuchsreihen, welche sämmtlich mit demselben Resultate ausgeführt wurden,

enthält die Spalte a die CC. der Zinnchlorürlösung, b der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche zu deren Oxydation angewendet werden mufsten, c die CC. der letztern Flüssigkeit, welche hiernach zur Oxydation von 20 CC. der Zinnchlorürlösung erforderlich gewesen sein würden, d die Mittelzahlen aus den einzelnen Zahlen der Spalte c, e die CC. der gesammten Flüssigkeitsmengen nach dem Zusatz aller Reagentien, und f den Procentgehalt der letztgenannten Flüssigkeit an Zinn, berechnet aus den Zahlen der Spalte d desjenigen Versuches, bei welchem die Flüssigkeit die gröfste Concentration besafs.

I. Die Lösung des zweifach-chromsauren Kalis enthielt 0,042662 Grm. in 1 CC.

	a	b	c	d	e	f
1)	19,985	54,92	54,96	54,960	124	2
2)	19,970	54,85	54,93	54,965	186	1,5
3)	19,990	54,98	55,00			
4)	19,910	54,67	54,91	54,900	248	1
5)	19,990	54,88	54,90			
6)	19,960	54,78	54,89			

Reihenfolge der Versuche : 4, 5, 2, 3, 1, 6.

II. $\dot{K}\ddot{C}r^2$ = 0,021385 Grm. in 1 CC.

	a	b	c	d	e	f
1)	19,925	54,45	54,63	54,55	122	1
2)	20,00	54,54	54,54			
3)	20,00	54,455	54,455			
4)	19,96	54,165	54,27	54,26	184	0,75
5)	19,98	54,145	54,20			
6)	19,94	54,155	54,31			
7)	19,97	53,945	54,02	54,04	244	0,5
8)	20,03	54,120	54,03			
9)	20,01	54,11	54,08			

Reihenfolge der Versuche : 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 6, 3.

III. $\dot{K}\ddot{C}r^2$ = 0,021017 Grm. in 1 CC.

	a	b	c	d	e	f
1)	20,20	56,10	55,54	55,60	123	1
2)	20,075	55,88	55,67			
3)	20,20	55,66	55,10	55,075	246	0,5
4)	20,09	55,36	55,05			
5)	20,205	54,99	54,43	54,565	369	0,33
6)	20,095	54,96	54,70			

Reihenfolge der Versuche 5, 3, 1, 6, 4, 2.

IV. $\dot{K}\ddot{C}r^2$ = 0,0215675 Grm. in 1 CC.

	a	b	c	d	e	f
1)	20,10	53,66	53,39	53,28	121	1
2)	20,075	53,37	53,17			
3)	20,01	53,02	52,99	52,95	363	0,33
4)	20,10	53,18	52,91			
5)	20,03	52,615	52,53	52,59	484	0,25
6)	20,07	52,84	52,65			

Reihenfolge der Versuche : 5, 3, 1, 6, 4, 2.

V. $\dot{K}\ddot{C}r^2$ = 0,0215675 Grm. in 1 CC.

	a	b	c	d	e	f
1)	10,025	28,185	56,22	56,175	63	1
2)	9,98	20,01	56,13			
3)	9,975	27,57	55,27	55,29	252	0,25
4)	10,01	27,69	55,32			
5)	10,005	27,22	54,41	54,46	378	0,16
6)	9,99	27,23	54,50			
7)	10,025	26,945	53,75	53,57	504	0,12
8)	10,00	26,70	53,40			

Reihenfolge der Versuche : 8, 5, 4, 1, 7, 6, 3, 2.

Eine andere Reihe von Versuchen wurde in der Weise ausgeführt, dafs man 10 CC. der Zinnchlorürlösung, die mit einer Stechpipette abgemessen waren, in ähnlicher Weise wie bei den eben beschriebenen Versuchen durch zweifach-chromsaures Kali titrirte, nachdem vorher Salzsäure und verschiedene Mengen Wasser hinzugefügt worden waren. Bei dem ersten der im Nachstehenden erwähnten Versuche betrug die gesammte Flüssigkeitsmenge 25 CC., bei dem zweiten 200 und bei jedem folgenden weitere 200 CC. mehr. Die erste Reihe giebt die erhaltenen CC. der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali (0,004968 Grm. in 1 CC.), die zweite den Procentgehalt der gesammten Flüssigkeit an Zinn an.

7,5	0,17
4,6	0,02
4,05	0,01
2,55	0,007
1,95	0,005
1,90	0,004.

Aus der ersten Reihe dieser Versuche geht hervor, dafs, wenn der Zinngehalt der gesammten Flüssigkeitsmenge nach dem Zusatz aller Reagentien 1 pC. beträgt, durch eine Vergröfserung der Concentration die auf das Zinnchlorür einwirkende Menge von zweifach-chromsaurem Kali nicht verändert wird, weswegen man wohl berechtigt ist anzunehmen, dafs bei diesem Concentrationsgrade die Messung von Zinnchlorür durch zweifach-chromsaures Kali möglich ist. Die übrigen Versuche zeigen jedoch, dafs diefs nicht mehr der Fall ist, wenn die Concentration unter diese Grenze herabsinkt, indem bei zunehmender Verdünnung die zur scheinbaren Oxydirung einer und derselben Menge Zinnchlorür erforderliche Menge zweifach-chromsauren Kalis sehr abnimmt. Die Grenzen der Concentration, welche nicht überschritten werden dürfen, sind, wie man sieht, sehr enge. 1 Grm. Zinn entspricht 0,85 Grm. zweifach-chromsauren Kalis; beide Substanzen dürfen, wenn die Einwirkung vollständig erfolgen soll, in höchstens 100 CC. Flüssigkeit vertheilt sein. Man wird daher die Lösungen ungefähr von solcher Stärke anwenden können, dafs in jeder derselben etwa 0,02 Grm. Substanz in 1 CC. (Zinn, beziehungsweise chromsaures Kali) enthalten sind. Bei gröfserer Concentration der einen Lösung kann die andere in demselben Verhältnifs verdünnter sein, allein da mit der Concentration die bei der Abmessung unvermeidlichen Fehler wachsen, so würde eine Abänderung des genannten Verhältnisses nicht empfehlenswerth erscheinen. In allen Fällen, in denen die Erfüllung dieser Bedingung gestattet, ist die Methode Streng's vollkommen anwendbar, in den übrigen aber kann sie nicht geeignet sein, Resultate zu vermitteln, deren Genauigkeit für wissenschaftliche Untersuchungen hinreichend erscheinen dürfte.

Da bei den geschilderten Versuchen eben so wenig wie bei den Oxydirungen der schwefligen Säure durch Chrom-

säure, die mangelhafte Einwirkung der letztern auf das Jodkalium die Ursache der beobachteten Abweichungen sein konnte, so war, um eine Erklärung der letztern zu finden, zuvörderst das Verhalten des Zinnchlorids gegen Jodkalium und Jodwasserstoff zu studiren. Aeufserst concentrirte Zinnchloridlösung färbt mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung blau und diese Farbe widersteht auch jeder Verdünnung. War jedoch vorher Salzsäure hinzugefügt, so tritt beim Verdünnen ein Punkt ein, wo die blaue Färbung wieder verschwindet; nach Verlauf mehrerer Stunden tritt sie jedoch allmälig wieder hervor. Werden die Flüssigkeiten dagegen von Anfang an verdünnt angewandt, so tritt, besonders bei freier Salzsäure, eine Bläuung erst nach sehr langer Zeit ein, jedoch stets früher, als sich Jodwasserstoff an der Luft zersetzt, eine Thatsache, welche auch erklärt, warum eine Zinnchlorürlösung, wenn sie durch zweifach-chromsaures Kali bei Gegenwart von Salzsäure, Jodkalium und Stärke eben blau gefärbt worden, allmälig auffallend rasch und stark nachdunkelt. Da bei den in Rede stehenden Versuchen, bei denen der Zinngehalt zwischen 1 und 2 pC. schwankt, so sehr übereinstimmende Resultate erhalten worden, so ist es nicht möglich, dafs ein Theil des gegen das Ende der Versuche ausgeschiedenen Jods etwa durch das gebildete Zinnchlorid in Freiheit gesetzt worden ist, weil sonst bei dem Versuche, als die Flüssigkeit 2 pC. Zinn enthielt, die Bläuung weit früher hätte eintreten müssen, als bei den übrigen. Bei diesen Concentrationsgraden wirkt daher Zinnchlorid noch nicht auf den Jodwasserstoff ein.

Es war sodann weiter auszumitteln, ob die Fähigkeit des Zinnchlorürs, Jod aufzunehmen, bei jedem Grade der Verdünnung gleich bleibt. Die Resultate der nachstehenden drei Versuchsreihen bejahen diese Frage. Mit a sind abgemessene CC. einer Zinnchlorürlösung bezeichnet, mit b die CC. einer

Jodlösung, welche nach dem Zusatz von Stärkelösung und etwas Salzsäure hinzugefügt werden mufsten, um eine Bläuung zu bewirken, mit c in den beiden ersten Versuchsreihen die CC. Jodlösung, welche danach für 10 CC. Zinnchlorürlösung erforderlich gewesen wären, mit d die gesammten Flüssigkeitsmengen, und mit e deren ungefährer procentischer Zinngehalt. Die Jodlösung enthielt 0,005 Grm. in 1 CC.

a	b	c	d	e
10,395	20,10	19,34	40	0,11
20,95	40,10	19,14	80	0,11
21,08	40,20	19,07	160	0,055
21,60	41,10	19,00	1000	0,009
20,60	39,75	19,29	80	0,11
21,00	39,90	19,00	1500	0,006
17,60	19,50		50	0,09
17,60	19,70		1000	0,004.

Es können daher die früher beobachteten Abweichungen einer etwaigen unvollkommenen Einwirkung des Zinnchlorürs auf örtlich entstandene Jodstärke nicht zugeschrieben werden.

Hierauf blieb noch übrig, die Einwirkung des zweifach-chromsauren Kalis auf Zinnchlorür unter vollständigem Ausschlufs des Jodkaliums zu untersuchen. Es diente hierzu die zu der letzten der eben erwähnten Versuchsreihen benutzte Zinnchlorürlösung. Dieselbe wurde zu entweder 8,6 oder 4,3 CC. Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche mit 10 CC. Salzsäure und der betreffenden Menge Wasser vermischt worden, in so grofsem Ueberschufs hinzugefügt, bis der Punkt, bei welchem jede gelbe Färbung verschwand, weit überschritten war. Nachdem so die Reduction der Chromsäure als vollendet angenommen werden konnte, wurde

der Ueberschufs an Zinnchlorür nach dem Eintragen von Stärkelösung durch die Normaljodlösung titrirt. Da letztere, wie die Lösung des chromsauren Salzes, 0,005 Grm. Substanz in 1 CC. enthielt, so mufsten jenen 8,6 CC. der letztern Lösung 22,04 der Jodlösung äquivalent sein, d. h. beide hätten 19,89 Zinnchlorürlösung zu oxydiren vermocht. In der Uebersicht bezeichnen a die abgemessenen CC. der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, b die abgemessenen CC. der Zinnchlorürlösung, e die zur Titrirung des Ueberschusses der letztern erforderlichen CC. Jodlösung, c die CC. Zinnlösung, welche hiernach wirklich als von der Chromsäure oxydirt erscheinen, d die Quotienten aus 19,89 (beziehungsweise 9,945) in die Zahlen unter c, und f die CC. der gesammten Flüssigkeitsmengen.

a	b	c	d	e	f
8,6	49,10	41,07	2	8,90	1240
8,6	68,30	55,22	2,7	14,50	2480
4,3	30,20	28,58	2,8	1,80	1240
8,6	91,35	85,13	4,2	6,90	4000

Man sieht, dafs bei starker Verdünnung die Einwirkung der Chromsäure auf das Zinnoxydul keineswegs der Formel

$$2\ CrO_3 + 3\ SnO = Cr_2O_3 + 3\ SnO_2,$$

ja nicht einmal der Formel :

$$2\ CrO_3 + 8\ SnO = 2\ CrO + 4\ Sn_2O_3$$

entspricht, denn im letztern Falle dürfte die durch 8,6 CC. Lösung von zweifach-chromsaurem Kali oxydirbare Menge der Zinnlösung 58,77 CC. nicht übersteigen. Die beobachtete Oxydation von 85,13 CC. der letztern ist überhaupt mit keiner Formel zu vereinbaren. Da jedoch die Thatsache feststeht, dafs bei sehr starker Verdünnung zwar reine Zinnchlorürlösung auf freies Jod gerade so einwirkt, wie bei mittle-

rer Concentration, die Gegenwart von wenig Chromsäure dagegen die Wirkung hindert, und zwar unter Umständen in solcher Weise, dafs sie überhaupt durch einen chemischen Procefs nicht erklärt werden kann, so mufs geschlossen werden, dafs auch Zinnchlorür und Chromsäure bei hinreichender Verdünnung neben einander bestehen können, und zwar in desto gröfseren Mengen, je gröfser die Verdünnung ist. Wird zu einer solchen Flüssigkeit freies Jod gebracht, so strebt das Zinnchlorür, dasselbe unter Bildung von Zinnjodid aufzunehmen, wogegen die Chromsäure letzteres wieder zu zersetzen bemüht ist. Zwischen beiden Bestrebungen wird ein Gleichgewichtszustand stattfinden können, dessen Eintritt durch die Bläuung der Stärke von dem zugefügten Jod angezeigt wird.

Dafs Zinnjodid unter den gegebenen Verhältnissen in der That auch durch freie Chromsäure in verdünnten Lösungen schwieriger zersetzt wird, als in concentrirten, davon kann man sich leicht durch directe Versuche überzeugen. Es wurde in mit Salzsäure vermischter Zinnchlorürlösung (mit etwa 0,3 pC. Zinngehalt) so viel Jod aufgelöst, dafs die Flüssigkeit gelb erschien und hinzugefügte Stärkelösung blau wurde, und sodann aus einer Bürette so viel Zinnchlorürlösung hinzugetröpfelt, dafs die blaue Färbung eben wieder verschwand. In dieser Flüssigkeit erzeugte der erste Tropfen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, 0,001666 Grm. in 1 CC. enthaltend, eine intensiv blaue Färbung, welche beim Verdünnen bis auf das 50fache Volumen nicht wieder verschwand. Wendet man die Lösungen von Anfang an in ähnlicher Verdünnung an, so ist ein weit gröfserer Zusatz von Chromsäure erforderlich, um Jod auszuscheiden.

Die drei Reductionsmittel : schweflige Säure, Jodwasserstoff und Zinnchlorür, zeigen dem Vorstehenden zufolge gegen Chromsäure ein ganz gleiches Verhalten, insofern durch-

aus ein gewisser Concentrationsgrad erfordert wird, wenn sie dieselbe wirklich reduciren sollen.

Denkt man sich die Einwirkung des Zinnoxyduls auf Jod unter der Form, dafs Zinnoxyd und Jodwasserstoff entsteht, so lassen sich die allgemeinen Resultate der vorstehend geschilderten Versuche folgendermafsen aussprechen. Versucht man eine Lösung von Chromsäure durch eines der beiden Reductionsmittel (Zinnchlorür und schweflige Säure) im Ueberschufs bei zunehmenden Verdünnungsgraden zu reduciren, so nimmt mit zunehmender Verdünnung einerseits die absolute Menge der unveränderten Chromsäure zu, andererseits nimmt ihr Bestreben, den Jodwasserstoff zu zersetzen, ab; durch ersteren Umstand wird das Hindernifs, welches beim demnächstigen Zusatz von Jod der Bildung von Jodwasserstoff entgegentritt, vergröfsert, durch den andern vermindert. Zwischen beiden Wirkungen wird ein Gleichgewichtszustand bei einem Punkte eintreten, welcher aufserdem noch von der Menge freier Salzsäure, namentlich aber von der Menge der durch das Jodkalium der Jodlösung entstehenden Jodwasserstoffsäure abhängig sein kann, und welcher, da eine Proportionalität der Aenderungen nicht statt hat, bei jedem andern Verdünnungsgrade der Aufnahme von Jod durch das noch vorhandene Reductionsmittel andere Grenzen setzt. Dafs endlich bei den Versuchen, den Ueberschufs des Reductionsmittels durch Chromsäure bei freiem Jodwasserstoff zu Ende zu titriren, ähnliche Principien zur Geltung kommen, bedarf kaum einer Erwähnung.

Wiesbaden, 2. Juni 1855.

Beiträge zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen;

von *Hermann Kopp*.

(Fortsetzung der S. 36 abgebrochenen Abhandlung.)

II. Ueber die specifischen Volume der Flüssigkeiten, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

§ 21. — Die Resultate, welche sich mir jetzt bei der Untersuchung der spec. Volume von Flüssigkeiten ergaben, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder zwei dieser Elemente enthalten, machen einen Rückblick auf die früher über diesen Gegenstand aufgestellten Ansichten nöthig.

Den Ausgangspunkt für die Erkenntnifs der Regelmäfsigkeiten, welche in dieser Beziehung stattfinden, bildeten Untersuchungen, welche ich 1841 (diese Annalen XLI, 79 und 169) veröffentlichte. Ich suchte hier, durch Betrachtung der specifischen Volume (der durch äquivalente Gewichtsmengen erfüllten Räume) von Säuren, von Aethyl- und Methylverbindungen, und von Wasserstoffverbindungen verglichen mit ihren Chlor-Substitutionsverbindungen, darzuthun, dafs gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Differenz der spec. Volume entspreche; und ich machte darauf aufmerksam, dafs in aller Strenge sich dieses Resultat nur ergeben könne bei Vergleichung der spec. Volume für die Siedepunkte der Verbindungen, oder für Temperaturen, die von ihnen gleichweit abstehen. Hinsichtlich der Berücksichtigung der Temperatur bei Vergleichung der spec. Volume zeigte ich 1842 (Pogg. Ann. LVI, 371) noch speciell, dafs für die Siedepunkte, oder überhaupt für Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe

(für correspondirende Temperaturen) das spec. Volum des Weingeists $C_4H_6O_2$ gleich ist der Summe der spec. Volume des Aethers und des Wassers, wenn man beiden letzteren Substanzen die Formeln C_4H_5O und HO beilegt, deren Summe dann auch die Formel des Weingeists ist.

Schröder betrachtete (in seiner Schrift über die Molecularvolume der chemischen Verbindungen, 1843) die Constanz der Differenz der spec. Volume bei gleicher Differenz der chemischen Formeln als nicht bestätigt und in mehreren Fällen als entschieden widerlegt. Er war der Ansicht, das Gesetzmäfsige in den spec. Volumen der flüssigen Verbindungen bestehe darin, dafs dieselben, verglichen bei Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe, gleich seien oder in einfachen Verhältnissen zu einander stehen. Letzteren allgemeinen Satz hatte er schon 1841 (Pogg. Ann. LII, 282) ausgesprochen.

Ich zeigte darauf 1844 (diese Annalen L, 71) nochmals, dafs die Abweichungen in den Differenzen der spec. Volume von Flüssigkeiten, die in ihren Formeln gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigen, wesentlich darauf beruhen, dafs die spec. Volume für sehr ungleiche Abstände vom Siedepunkte verglichen waren. Ich erkannte damals (was ich schon 1841 wahrscheinlich gemacht hatte), dafs isomere Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten gleiches spec. Volum (und somit auch gleiches spec. Gewicht) haben; ferner, dafs bei dem Eintreten von Sauerstoff an die Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff das spec. Volum fast dasselbe bleibt (wenn man die spec. Volume immer für correspondirende Temperaturen vergleicht). Unter den Voraussetzungen, dafs die letztere Regelmäfsigkeit in aller Strenge statt habe, und dafs das spec. Volum des Kohlenstoffs (und ebenso das des Wasserstoffs und des Sauerstoffs) in allen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben gleich grofs anzunehmen sei, leitete

ich aus den nach Gay-Lussac's Beobachtungen berechneten spec. Volumen des Wassers, des Aethers und des Weingeists für das spec. Volum einer aus *a* Aeq. Kohlenstoff, *b* Aeq. Wasserstoff und *c* Aeq. Sauerstoff bestehenden Verbindung bei dem Siedepunkt derselben die Formel *) ab:

$$a \,.\, 6{,}24 + b \,.\, 4{,}68 + c \,.\, 4{,}68 = (8a + 6b + 6c) \times 0{,}78;$$

und, die einfachsten Annahmen für den Einflufs der Temperatur auf die spec. Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff machend, für das spec. Volum einer solchen Verbindung bei D^0 unter dem Siedepunkt derselben die Formel:

$$(8a + 6b + 6c) \times (0{,}78 - 0{,}0008\, D).$$

Ich hob ausdrücklich hervor, dafs diese Formeln nur empirische Ausdrücke für das spec. Volum und damit für das spec. Gewicht flüssiger Verbindungen abgeben sollten, deren practische Anwendbarkeit mir durch die (in der That sehr grofse) Anzahl von nach ihr sich berechnenden Resultaten begründet erscheine, welche mit den Beobachtungen sehr genügend übereinstimmen; ich zeigte ausführlich, dafs weder die Form der Formeln richtig sein kann, noch die in ihnen enthaltenen Zahlen als sicher bestimmte zu betrachten seien.

Schröder erkannte fast zu derselben Zeit (in seiner Schrift über die Siedehitze der chemischen Verbindungen, 1844), dafs Verbindungen, deren eine Sauerstoff an der Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff in der anderen enthält, gleiches spec. Volum haben. Er legte hiernach gleichfalls dem Wasserstoff und dem Sauerstoff in ihren flüssigen Verbindungen gleiches spec. Volum bei, und glaubte diese Gleichheit des spec. Volums auch für den Kohlenstoff annehmen zu dürfen. Zum Beweise hierfür suchte er zu zeigen, dafs für viele Verbindungen $C_aH_bO_c$, in grofser Uebereinstim-

---

*) Die Formeln sind hier umgerechnet für die Atomgewichte $H = 1$, $C = 6$, $O = 8$.

mung mit den Resultaten der Beobachtungen, sich das spec. Volum ausdrücken lasse für den Siedepunkt durch die Formel

$$(a + b + c) \times 5{,}19$$

und für D^0 unter dem Siedepunkt durch die Formel *)

$$(a + b + c) \times (5{,}19 - 0{,}00638\, D + 0{,}0000125\, D^2).$$

Nach diesen Annahmen würden die spec. Volume flüssiger Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, bei den Siedepunkten derselben einfach im Verhältnifs der Zahlen stehen, welche durch die Summen der in 1 Aeq. der Verbindung enthaltenen Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gegeben sind. (Die spec. Volume zweier Verbindungen $C_aH_bO_c$ und $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ würden sich verhalten wie $(a + b + c)$ zu $(\alpha + \beta + \gamma)$.)

Ich habe in Beziehung auf diese Ansichten Schröder's wiederholt (Pogg. Ann. LXIII, 311 ff.; J. pr. Chem. XXXIV, 30) hervorgehoben, dafs die (damals) vorliegenden Bestimmungen des spec. Volums solcher Flüssigkeiten für die Siedepunkte derselben zu diesen Annahmen — namentlich dafür, dafs dem Kohlenstoff gleiches spec. Volum wie dem Wasserstoff und dem Sauerstoff beizulegen sei — nicht berechtigen. Unter Anerkennung, dafs sich nach Schröder's Formeln viele spec. Volume in Uebereinstimmung mit den Resultaten der Beobachtungen berechnen lassen, zeigte ich, dafs die aus Gay-Lussac's Angaben über Wasser, Aether und Alkohol sich für die Siedepunkte dieser Verbindungen ableitenden spec. Volume keineswegs für die letztere Annahme sprechen. Schröder's Betrachtungsweise wiefs der doch wohl am sichersten bekannten Substanz, dem Wasser, für den Siedepunkt ein um 10 pC. anderes spec. Volum an, als es die

*) Schröder hat seine Annahmen nicht in der abgekürzten Form einer Formel mitgetheilt; die oben von mir gegebene drückt dieselben indefs sehr genau aus.

Resultate der Beobachtungen ergeben. Diese Betrachtungsweise erschien als unzulässig, wenn man daran festhielt, für jedes einzelne Element in allen seinen Verbindungen bei ihren Siedepunkten dasselbe spec. Volum anzunehmen.

An dieser Voraussetzung hielt indefs sowohl ich, wie Schröder, fest, und ich hatte namentlich 1846 (Pogg. Ann. LXIX, 506) Veranlassung, in Beziehung auf einige Mittheilungen von Löwig zu zeigen, zu wie unzuverlässigen Resultaten man bei der Annahme gelangt, es sei allgemein das spec. Volum, mit welchem ein Element in flüssige Verbindungen eingeht, veränderlich.

In den letzten 9 Jahren hat sich das Material an experimentalen Bestimmungen für solche Untersuchungen ungemein erweitert. J. Pierre hat für eine grofse Zahl von Flüssigkeiten das spec. Gewicht, den Siedepunkt und die Ausdehnung bestimmt, und meine eigenen Arbeiten haben für viele solche Körper diese Eigenschaften kennen gelehrt, deren Kenntnifs für eine experimentale Bestimmung des spec. Volums nothwendig ist.

Pierre hat aus den Resultaten, welche ihm 1846 vorlagen, den Schlufs gezogen (*Thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris; Annuaire de Millon et Reiset, 1846*), die Annahme sei unrichtig, demselben Element in flüssigen Verbindungen, selbst in ganz analogen, dasselbe spec. Volum beizulegen. W. A. Miller (Chem. Soc. Qu. J. I, 363) folgerte 1849 aus den bis dahin bekannt gewordenen Bestimmungen Pierre's, die Behauptung, gleicher Zusammensetzungsdifferenz bei analogen flüssigen Verbindungen entspreche gleiche Differenz der spec. Volume, widerspreche den Thatsachen.

Mir selbst schien indefs diese letztere Behauptung durch meine eigenen Bestimmungen allerdings bewiesen, wie ich in diesen Annalen Bd. XCII, S. 1 (1854) zeigte, wo ich zugleich

auf die in einzelnen Fällen sehr erheblichen Differenzen zwischen Pierre's Resultaten und den meinigen aufmerksam machte. Ich stellte hier ferner die aus meinen Versuchen sich ergebenden Beweise dafür zusammen, dafs Sauerstoff und Wasserstoff sich ohne erhebliche Volumänderung vertreten können. Ich zeigte, dafs sich die für die Siedepunkte der verschiedenen Flüssigkeiten gefundenen spec. Volume nicht in hinlänglicher Uebereinstimmung mit der Beobachtung durch eine Formel darstellen lassen, in welcher jedem Element stets ein und dasselbe spec. Volum beigelegt wird; dafs aber eine solche Darstellung möglich ist, wenn man, Gerhardt's Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen entsprechend, den Sauerstoff als verschieden betrachtet, je nachdem er innerhalb eines Radicals oder aufserhalb (an der Stelle, wie im Wasser) sich befindet, und dem Sauerstoff in diesen verschiedenen Stellungen verschiedenes spec. Volum beilegt. Die spec. Volume einer ziemlich grofsen Anzahl von Flüssigkeiten bei den Siedepunkten derselben liefsen sich, in naher Uebereinstimmung mit den Resultaten der Beobachtung, ausdrücken durch die Annahmen, das spec. Volum des Wasserstoffs und das des in einem Radical enthaltenen Sauerstoffs sei = 6,3, das spec. Vol. des Sauerstoffs aufserhalb des Radicals (an der Stelle, wie er im Wasser enthalten ist) sei = 3,1, und dem Mehrgehalt an x C_2H_2 in einer Formel entspreche ein Gröfsersein des spec. Volums um etwa x . 22. Ich führte noch an, dafs sich hieraus das spec. Volum des Kohlenstoffs = 4,7 ableiten lasse, dafs aber die Bestimmung, welches spec. Volum dem Kohlenstoff in den verschiedenen flüssigen Verbindungen zukomme, weiterer Prüfung bedürfe.

Es liegt mir jetzt noch mehr Material zur Bestimmung der spec. Volume der verschiedenartigsten flüssigen Verbindungen für die Siedepunkte derselben vor, und eine Zusam-

menstellung der sich daraus ergebenden Resultate scheint mir von einigem Interesse zu sein. Die Betrachtungsweise, die ich in der letzterwähnten Mittheilung befolgte, scheint mir auch jetzt noch zur Aufstellung eines allgemeineren Ausdrucks für die spec. Volume *aller* flüssiger Verbindungen die entsprechendste zu sein, aber den allgemeinen Ausdruck selbst, zu welchem ich gelange, kann ich nicht als einen definitiven betrachten. Für diesen Ausdruck finde ich jetzt die Zahlenwerthe für die spec. Volume der Elemente etwas anders als früher, wo mir weniger Verbindungen hinsichtlich ihres spec. Volums bei den Siedepunkten bekannt waren. In diesen Zahlenwerthen, in den Gesetzmäfsigkeiten bezüglich der spec. Volume, welche ich ganz empirisch durch eine ziemlich grofse Anzahl von Beispielen nachweisen kann, findet sich Manches, was an früher aufgestellte Behauptungen erinnert; es liegt hierin der Grund, wefshalb ich auf das Geschichtliche dieser Forschungen etwas vollständiger eingehen mufste.

§ 22. — Die Abhängigkeit des spec. Gewichts von der chemischen Zusammensetzung tritt am deutlichsten hervor, wenn man die spec. Volume, d. h. die durch äquivalente Gewichtsmengen erfüllten Räume der verschiedenen Verbindungen mit einander vergleicht. Für die Vergleichung der spec. Volume von Flüssigkeiten ist es aufserdem noch nöthig, dafs sie für solche Temperaturen vorgenommen werde, bei welchen die Dämpfe der Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben. Da für die meisten Flüssigkeiten über die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen Nichts bekannt ist, so bleibt nur übrig, die spec. Volume für die Siedepunkte — die Temperaturen, wo die Spannkraft der Dämpfe dem mittleren Luftdruck gleich ist — zu berechnen und zu vergleichen.

Die experimentale Bestimmung des spec. Volums einer Flüssigkeit für den Siedepunkt derselben setzt, wenn das

Aequivalentgewicht *) der Substanz bekannt ist, noch voraus die Kenntnifs :

1) des *Siedepunkts;*

2) des *spec. Gewichts* der Flüssigkeit, welches gewöhnlich für eine niedrigere Temperatur bestimmt wird;

3) der *Ausdehnung* der Flüssigkeit von der Temperatur, für welche das spec. Gewicht bestimmt wurde, bis zu dem Siedepunkt.

Der *Siedepunkt* einer und derselben Substanz wurde von verschiedenen Beobachtern gewöhnlich etwas verschieden gefunden, doch nur bei wenigen Substanzen, die hier zur Sprache kommen, in dem Grade, dafs die Unsicherheit in der Kenntnifs des Siedepunkts erheblich auf den Zahlenwerth des für denselben zu berechnenden spec. Volums einwirken könnte. Es würde sehr weitläufig und von wenig Nutzen sein, für alle bekannten Siedepunktsangaben das spec. Volum besonders zu berechnen. Es ist defshalb eine Entscheidung zu treffen, für welche Siedepunktsbestimmungen das spec. Volum berechnet werden soll. Ich habe in dem ersten Theil dieser Abhandlung (S. 2 ff.) gezeigt, wie sich für eine grofse Zahl von Verbindungen der Siedepunkt theoretisch in sehr genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ableiten läfst. Es erscheint mir angemessen, für solche Verbindungen, deren Siedepunkt man mit einiger Sicherheit theoretisch feststellen kann, das spec. Volum für diesen theoretischen Siedepunkt zu berechnen; es findet hier möglichst wenig Willkür statt, die im Gegentheil eher möglich wäre, wenn man das spec. Volum für eine beliebige unter den verschiedenen Siedepunktsangaben berechnen wollte; jedenfalls sind die theoretischen und die beobachteten Siedepunkte nie so verschieden,

---

*) Alle Aequivalentgewichte beziehen sich hier auf die Annahmen $H = 1$, $C = 6$, $O = 8$.

dafs daraus ein irgend erheblicher Einflufs auf den Zahlenwerth des zu berechnenden spec. Volums erwachsen könnte. — Die spec. Volume der andern hier zunächst zur Sprache kommenden Flüssigkeiten berechne ich für die Siedepunkte, welche ich im § 20 (S. 35 f.) als angenommene bezeichnet und mit Beobachtungen belegt habe.

§ 23. — Die Bestimmung des *spec. Gewichts* übt den gröfsten Einflufs auf die Ableitung des spec. Volums, da dieses dem spec. Gewicht geradezu umgekehrt proportional ist; der Einflufs einer kleinen Unsicherheit in der Bestimmung der Ausdehnung, und noch mehr in der des Siedepunkts, auf den für das spec. Volum sich ergebenden Zahlenwerth ist viel untergeordneter. Die Unsicherheit in der Kenntnifs des spec. Gewichts einer flüssigen Verbindung kann hervorgehen aus Fehlern in der Bestimmung dieser Eigenschaft selbst, und aus wirklichen Verschiedenheiten des spec. Gewichts bei verschiedenen Präparaten, welche doch eine und dieselbe chemische Verbindung repräsentiren sollen. Die erstere Quelle von Unsicherheit ist wohl in den meisten Fällen von wenig Erheblichkeit, da eine schon sehr approximativ richtige Bestimmung des spec. Gewichts einer Flüssigkeit zu den leichteren Operationen gehört. Der letztere Umstand verursacht aber oft eine sehr erhebliche Unsicherheit. Bei den flüssigen organischen Verbindungen können die Kriterien, mittelst deren die Reinheit unorganischer Verbindungen sich oft so bestimmt verbürgen läfst, nicht oder nur sehr unvollkommen zur Anwendung kommen, nämlich die qualitative Nachweisung der Abwesenheit aller als möglich vorauszusetzender Verunreinigungen. Bei den flüssigen organischen Verbindungen ist man meistens auf möglichst sorgfältige Darstellung, auf die Beachtung ob der Siedepunkt constant sei, auf die quantitative Analyse (deren Resultate auch bei Anwesenheit von Verunreinigungen mit der Formel überein-

stimmen können) beschränkt, und Präparate, welche allen diesen Anforderungen entsprechen, ergeben das spec. Gewicht oft um mehrere Procente verschieden.

Zur Beurtheilung, wie nahe die Resultate eines theoretischen Ausdrucks mit denen der Erfahrung übereinstimmen, mufs man wissen, wie weit die letzteren selbst unter sich übereinstimmend sind. Diese Beurtheilung zu erleichtern, habe ich in dem Folgenden für jede Substanz alle mir bekannten Angaben des spec. Gewichts angeführt, und bei der Ableitung des spec. Volums nur diejenigen Angaben unberücksichtigt (nicht unerwähnt) gelassen, deren Unrichtigkeit mir offenbar vorzuliegen scheint oder die in anderer Beziehung mangelhaft sind (wo z. B. die Angabe der Temperatur, für welche das spec. Gewicht bestimmt wurde, fehlt).

Zur Vergleichung der von verschiedenen Beobachtern für verschiedene Temperaturen angegebenen spec. Gewichte reducire ich diese, unter Voraussetzung, dafs jede Angabe sich auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit beziehe, auf 0°, d. h. ich berechne, nach der bekannten Ausdehnung jeder Flüssigkeit, aus jeder Angabe das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei 0°, bezogen auf das des Wassers bei 0° als Einheit. Das für t^0 gefundene spec. Gewicht S_t wird, auf 0° reducirt, zu $S_0 = S_t \frac{V_t}{v_t}$, wo V_t das Volum der Flüssigkeit, v_t das des Wassers bei t^0, beide bezogen auf das bei 0° als Einheit, bedeuten.

§ 24. — Für diese Reduction, wie für die weitere Berechnung des spec. Volums bei dem Siedepunkt ist die Kenntnifs der *Ausdehnung* der flüssigen Verbindung nothwendig. Hierdurch wird die Zahl der Flüssigkeiten, welche hier zur Discussion kommen, beschränkt; sie erscheint indefs im Vergleich zu dem, was vor wenig Jahren bekannt war,

doch schon als eine ziemlich beträchtliche. Von scharf bestimmten flüssigen Verbindungen, in deren Zusammensetzung aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff kein anderes Element eingeht, waren vor zehn Jahren nur 3, das Wasser, der Aether und der Alkohol, auf ihre Ausdehnung untersucht. Die anliegende Tabelle enthält 42 solche Substanzen (nach dem steigenden Siedepunkt geordnet), für welche ich die Ausdehnung bestimmt habe. Nach den in dieser Tabelle enthaltenen Resultaten *) sind die Rechnungen, bei welchen die Ausdehnung in Betracht kommt, geführt.

Für andere Flüssigkeiten, deren Ausdehnung nicht direct untersucht wurde, läfst sich das spec. Volum nicht in der Art für den Siedepunkt ableiten, dafs man das Resultat als ein experimental festgestelltes betrachten dürfte. Es läfst sich zwar in vielen Fällen auf die Ausdehnung einer Flüssigkeit indirect ein Schlufs ziehen, aber ich ziehe es vor, diesen Gegenstand und die Betrachtung, wie die Volumänderung einer Flüssigkeit durch Aenderung der Temperatur von der Zusammensetzung abhängt, zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung zu machen, und hier die spec. Volume nur solcher Flüssigkeiten zu discutiren, deren Ausdehnung ich wirklich untersucht habe. — Eine Ausnahme wird gestattet sein, nämlich für die isomeren Aetherarten, zunächst von der

*) Mehrere der hier aufgezählten Substanzen wurden in Beziehung auf ihre Ausdehnung auch von Anderen untersucht. Wenn ich mich hier ausschliefslich auf meine eigenen Untersuchungen (Pogg. Ann. LXXII, 1 u. 223; diese Annalen XCIV, 257 u. XCV, 307) stütze, so berechtigt mich dazu wohl der Umstand, dafs keine meiner Bestimmungen bis jetzt von Andern widerlegt wurde, dafs die Mehrzahl der hier zur Sprache kommenden Flüssigkeiten nur von mir untersucht wurde, und dafs fast alle (nur Kohlenstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltende) flüssigen Verbindungen, deren Ausdehnung überhaupt bekannt ist, von mir untersucht wurden (nur das s. g. Tereben, über dessen Ausdehnung Angaben von Pierre vorliegen, habe ich nicht bearbeitet).

Formel $C_nH_nO_4$; für diese glaube ich Gleichheit der Ausdehnung annehmen und mit der für Eine Aetherart direct gefundenen Ausdehnung auch für eine andere damit isomere rechnen zu dürfen. Dafs solche isomere Aetherarten, denen auch gleicher Siedepunkt zukommt, gleiche Ausdehnung haben, wird einmal dadurch wahrscheinlich, dafs zuverlässige Beobachtungen ihnen, für dieselbe Temperatur, übereinstimmende spec. Gewichte beilegen. Direct ist aber aufserdem bewiesen, dafs ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl (beide $C_6H_6O_4$), propionsaures Aethyl und buttersaures Methyl (beide $C_{10}H_{10}O_4$), buttersaures Aethyl und valeriansaures Methyl (beide $C_{12}H_{12}O_4$) bis zu ihren respectiven Siedepunkten sich mindestens so nahezu gleich ausdehnen, dafs die gefundenen Differenzen ganz unerheblich sind im Vergleich dazu, welche Unsicherheit der Kenntnifs des wahren spec. Gewichts und der davon abhängigen Bestimmung des spec. Volums anhängt. So darf ich wohl für einige solche Aetherarten das spec. Volum für den Siedepunkt berechnen mit Zuhülfeziehung der Ausdehnung, die für eine damit isomere Aetherart gefunden wurde.

Die spec. Volume im Folgenden sind bezogen auf das des Wassers H_2O_2 bei 0° = 18. Ist das Aequivalentgewicht einer Flüssigkeit = G, das spec. Gewicht bei 0° = S_0, das Volum beim Siedepunkt (das bei 0° = 1 gesetzt) = V_e, so ist das spec. Volum

$$\text{bei } 0^\circ = \frac{G}{S_0}\,; \text{ beim Siedepunkt} = \frac{G}{S_0} \cdot V_e.$$

Für einige Körper, die erst bei einer höheren Temperatur flüssig werden, wurde das spec. Gewicht für diese, bezogen auf Wasser von 0° als Einheit, bestimmt. Die Ableitung des spec. Volums für den Siedepunkt wird auch in diesen Fällen nach ganz ähnlichen Formeln ausgeführt.

§ 25. — Für folgende Flüssigkeiten läfst sich das spec. Volum bei dem Siedepunkt als Beobachtungsresultat ableiten :

	Spec. Gew.			Spec. Vol.	
Wasser H_2O_2. Atomgew. 18; Siedep. 100°.					
	1	bei 0°		18,8	bei 100°.
Holzgeist $C_2H_4O_2$. Atomgew. 32; Siedep. 59°.					
Pierre	0,8207	bei 0°	= 0,8207 bei 0°	41,9	bei 59°.
Kopp (1847)	0,8031	» 16,9	» 0,8180 » »	42,0	» »
Dumas u. Péligot	0,798	» 20	» 0,8155 » »	42,1	» »
Deville	0,807	» 9	» 0,8153 » »	42,1	» »
Kopp (1845)	0,7938	» 25	» 0,8147 » »	42,2	» »
Kopp (1855)	0,7997	» 16,4	» 0,8142 » »	42,2	» »
Delffs	0,8052	» 9,5	» 0,8138 » »	42,2	» »
Weingeist $C_4H_6O_2$. Atomgew. 46; Siedep. 78°.					
Pierre	0,8151	bei 0°	= 0,8151 bei 0°	61,8	bei 78°.
Delffs	0,809	» 5	» 0,8133 » »	61,9	» »
Kopp (1845)	0,7996	» 15	» 0,8117 » »	62,0	» »
Kopp (1847)	0,7982	» 14	» 0,8095 » »	62,2	» »
Gay-Lussac	0,7924	» 17,9	» 0,8075 » »	62,4	» »
Dumas u. Boullay	0,7925	» 18	» 0,8067 » »	62,4	» »
Meifsner	0,791	» 20	» 0,8066 » »	62,4	» »
Muncke	0,8062	» 0	» 0,8062 » »	62,4	» »
Connell	0,790	» 20	» 0,8056 » »	62,5	» »
Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$. Atomgew. 88; Siedep. 135°.					
Rieckher	0,8185	bei 15°	= 0,8297 bei 0°	123,6	bei 135°.
Cahours	0,8184	» 15	» 0,8291 » »	123,7	» »
Delffs	0,818	» 14	» 0,8285 » »	123,8	» »
Pierre	0,8271	» 0	» 0,8271 » »	124,0	» »
Kopp (1847)	0,8139	» 16,2	» 0,8253 » »	124,3	» »
Kopp (1845)	0,8137	» 15	» 0,8243 » »	124,4	» »
Kopp (1855)	0,8113	» 18,7	» 0,8248 » »	124,4	» »
Aether $C_8H_{10}O_2$. Atomgew. 74; Siedep. 34°.					
Gay-Lussac	0,7119	bei 24°,8	= 0,7400 bei 0°	105,6	bei 34°.
Kopp	0,7290	» 6,9	» 0,7366 » »	106,1	» »
Pierre	0,7358	» 0	» 0,7358 » »	106,2	» »
Delffs	0,728	» 7	» 0,7357 » »	106,2	» »
Dumas u. Boullay	0,713	» 20	» 0,7341 » »	106,4	» »
Ameisensäure $C_2H_2O_4$. Atomgew. 46; Siedep. 99°.					
Liebig	1,2353	bei 12°	= 1,2498 bei 0°	40,9	bei 99°.
Kopp	1,2067	» 13,7	» 1,2227 » »	41,8	» »

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Essigsäure $C_4H_4O_4$. Atomgew. 60; Siedep. 118°.		
Mollerat	1,063 bei 16° = 1,0801 bei 0°	63,5 bei 118°.
Kopp	1,0620 » 17 » 1,0801 » »	63,5 » »
Mohr	1,0635 » 15 » 1,0796 » »	63,5 » »
Persoz	1,065 » 13 » 1,0792 » »	63,6 » »
Sébille-Auger	1,0622 » 16 » 1,0792 » »	63,6 » »
Delffs	1,0635 » 10 » 1,0747 » »	63,8 » »
Propionsäure $C_6H_6O_4$. Atomgew. 74; Siedep. 137°.		
Kopp	0,9911 bei 25°,2 = 1,0161 bei 0°	85,4 bei 137°.
Buttersäure $C_8H_8O_4$. Atomgew. 88; Siedep. 156°.		
Chevreul	0,9675 bei 25° = 0,9906 bei 0°	106,4 bei 156°.
Kopp	0,9739 » 15,0 » 0,9886 » »	106,6 » »
Pierre	0,9817 » 0 » 0,9817 » »	107,4 » »
Delffs	0,973 » 7 » 0,9803 » »	107,5 » »
Pelouze u. Gélis	0,963 » 15 » 0,9775 » »	107,8 » »
Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$. Atomgew. 102; Siedep. 175°.		
Chevreul	0,932 bei 28° = 0,9560 bei 0°	130,2 bei 175°.
Kopp	0,9378 » 19,6 » 0,9555 » »	130,3 » »
Personne	0,9403 » 15 » 0,9544 » »	130,4 » »
Chevreul	0,941 » 14 » 0,9543 » »	130,4 » »
Dumas u. Stas	0,937 » 16,5 » 0,9524 » »	130,7 » »
Delffs	0,935 » 15 » 0,9490 » »	131,2 » »

Aus den Bestimmungen des spec. Gew. von Trautwein zu 0,930 bei 12°,5 und von Trommsdorff zu 0,944 bei 10° folgt das spec. Volum bei 175° = 132,2 und 130,5.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Wasserfreie Essigsäure $C_8H_6O_6$. Atomgew. 102; Siedep. 138°.		
Kopp	1,0799 bei 15°,2 = 1,0969 bei 0°	109,9 bei 138°.
Gerhardt	1,073 » 20,5 » 1,0952 » »	110,1 » »
Ameisens. Methyl $C_4H_4O_4$. Atomgew. 60; Siedep. 36°.		
Kopp	0,9771 bei 15°,6 = 0,9984 bei 0°	63,4 bei 36°.
Essigs. Methyl $C_6H_6O_4$. Atomgew. 74; Siedep. 55°.		
Kopp (1847)	0,9374 bei 15°,6 = 0,9562 bei 0°	83,7 bei 55°.
Dumas u. Péligot	0,919 » 22 » 0,9447 » »	84,7 » »
Kopp (1845)	0,9085 » 21 » 0,9328 » »	85,8 » »

Pierre's Angabe des spec. Gew. zu 0,8668 bei 0° ist nach den obigen Bestimmungen sehr ungenau.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Ameisens. Aethyl $C_6H_6O_4$. Atomgew. 74; Siedep. 55°.		
Kopp (1847)	0,9255 bei 15°,7 = 0,9447 bei 0°	84,9 bei 55°.
Kopp (1845)	0,9188 » 17 » 0,9394 » »	85,4 » »
Gehlen	0,9157 » 18 » 0,9374 » »	85,6 » »
Pierre	0,9357 » 0 » 0,9357 » »	85,7 » »

Für Liebig's Beobachtung des spec. Gew. zu 0,912 fehlt die Angabe der Temperatur.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.

Essigs. Aethyl $C_8H_8O_4$. Atomgew. 88; Siedep. 74°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp	0,8927 bei 15°,8 = 0,9105 bei 0°	107,4 bei 74°.
Delffs	0,8922 » 15 » 0,9091 » »	107,6 » »
Liebig	0,89 » 15 » 0,907 » »	107,8 » »
Pierre	0,9069 » 0 » 0,9069 » »	107,8 » »

Ich habe die Angaben des spec. Gew. von Thénard zu 0,866 für 7° und von Marsson zu 0,9055 für 17°,5 nicht aufgenommen. Das spec. Volum für 74° berechnet sich nach der ersteren = 111,9, nach der zweiten = 105,7.

Butters. Methyl $C_{10}H_{10}O_4$. Atomgew. 102; Siedep. 93°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp (1847)	0,9045 bei 15°,5 = 0,9210 bei 0°	125,7 bei 93°.
Kopp (1855)	0,8793 » 30,3 » 0,9091 » »	127,3 » »

Pierre's Angabe des spec. Gew. zu 1,0293 bei 0° ist unrichtig.

Propions. Aethyl $C_{10}H_{10}O_4$. Atomgew. 102; Siedep. 93°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp	0,8949 bei 26°,3 = 0,9231 bei 0°	125,8 bei 93°.

Valerians. Methyl $C_{12}H_{12}O_4$. Atomgew. 116; Siedep. 112°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp (1847)	0,8868 bei 15°,1 = 0,9015 bei 0°	148,7 bei 112°.
Kopp (1845)	0,8806 » 16 » 0,8960 » »	149,6 » »

Butters. Aethyl $C_{12}H_{12}O_4$. Atomgew. 116; Siedep. 112°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp	0,8906 bei 13° = 0,9041 bei 0°	149,1 bei 112°.
Pierre	0,9019 » 0 » 0,9019 » »	149,4 » »

Essigs. Butyl $C_{12}H_{12}O_4$. Atomgew. 116; Siedep. 112°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Wurtz	0,8845 bei 16° = 0,9004 bei 0°	149,3 bei 112°.

Die Rechnung ist hier und bei dem ameisensauren Amyl nach der mittleren Ausdehnung der isomeren Aetherarten, des valeriansauren Methyls und des buttersauren Aethyls, geführt.

Ameisens. Amyl $C_{12}H_{12}O_4$. Atomgew. 116; Siedep. 112°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Delffs	0,884 bei 15° = 0,8996 bei 0°	149,4 bei 112°.
Kopp	0,8743 » 21 » 0,8945 » »	150,2 » »

Valerians. Aethyl $C_{14}H_{14}O_4$. Atomgew. 130; Siedep. 131°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Delffs	0,870 bei 13°,5 = 0,8831 bei 0°	173,5 bei 131°.
Kopp	0,8659 » 18 » 0,8829 » »	173,5 » »
Berthelot	0,869 » 14 » 0,8824 » »	173,6 » »

Ich habe Otto's Angabe des spec. Gew. zu 0,894 bei 13° in die obige Zusammenstellung nicht aufgenommen; sie ergiebt für 131° das spec. Vol. = 168,9. (Auch Fehling's Angabe des spec. Gew. des isomeren capronsauren Methyls = 0,8977 bei 18° scheint mir ungenau zu sein; vgl. S. 13.) — Die Rechnung ist nach der Ausdehnung des isomeren essigsauren Amyls geführt.

Essigs. Amyl $C_{14}H_{14}O_4$. Atomgew. 130; Siedep. 131°.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp (1855)	0,8692 bei 15°,1 = 0,8837 bei 0°	173,3 bei 131°.
Kopp (1845)	0,8572 » 21 » 0,8765 » »	174,8 » »
Delffs	0,863 » 10 » 0,8729 » »	175,5 » »

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Valerians. Amyl $C_{20}H_{20}O_4$. Atomgew. 172; Siedep. 188°.		
Kopp	0,8645 bei 17°,7 = 0,8793 bei 0°	244,1 bei 188°.
Phenol $C_{12}H_6O_2$. Atomgew. 94; Siedep. 194°.		
Kopp	1,0597 bei 32°,9 = 1,0808 bei 0°	103,6 bei 194°.
Laurent	1,065 „ 18 „ 1,0772 „ „	104,0 „ „

Die Reduction auf 0° ist unter der Voraussetzung ausgeführt, dafs sich das Phenol so stark erkalten lasse, ohne zu erstarren. — Laurent's Bestimmung kann (was in seiner Mittheilung indefs nicht ausdrücklich gesagt ist) nur auf flüssiges Phenol gehen; da das Phenol durch eine Spur Wasser flüssig wird und sich in Alkohol und in Aether löst, hätte Laurent gewifs angegeben, in welcher Flüssigkeit er das spec. Gew. des festen Phenols bestimmt habe. Ueberdiefs vergleicht er das spec. Gew. des Phenols mit dem anderer Flüssigkeiten. — Runge's Angabe für die Carbolsäure, 1,062 bei 20°, schliefst sich den obigen Bestimmungen gut an.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$. Atomgew. 108; Siedep. 213°.		
Kopp	1,0507 bei 15°,4 = 1,0628 bei 0°	123,7 bei 213°.

Für Cannizzaro's Bestimmung des spec. Gew. zu 1,059 fehlt die Angabe der Temperatur.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$. Atomgew. 122; Siedep. 253°.		
Kopp	1,0838 bei 121°,4 *)	126,9 bei 253°.

*) Gegen Wasser von 0° als Einheit.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Benzoës. Methyl $C_{16}H_8O_4$. Atomgew. 136; Siedep. 190°.		
Dumas u. Péligot	1,10 bei 17° = 1,116 bei 0°	148,5 bei 190°.
Kopp	1,0876 „ 16,3 „ 1,1026 „ „	150,3 „ „
Benzoës. Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$. Atomgew. 150; Siedep. 209°.		
Deville	1,06 bei 18° = 1,0764 bei 0°	172,4 bei 209°.
Kopp	1,0556 „ 10,5 „ 1,0657 „ „	174,2 „ „
Dumas u. Boullay	1,0539 „ 10,5 „ 1,0641 „ „	174,4 „ „
Delffs	1,049 „ 14 „ 1,0620 „ „	174,8 „ „
Benzoës. Amyl $C_{24}H_{16}O_4$. Atomgew. 192; Siedep. 266°.		
Kopp	0,9925 bei 14°,4 = 1,0039 bei 0°	247,7 bei 266°.
Zimmts. Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$. Atomgew. 176; Siedep. 260°.		
Kopp	1,0498 bei 20°,2 = 1,0656 bei 0°	211,3 bei 260°.

Frühere Angaben für das spec. Gew. sind erheblich gröfser, als meine oben angeführte Bestimmung. Nach E. Kopp ist das spec. Gew. des zimmtsauren Aethyls = 1,126 bei 0°, nach Marchand = 1,13 bei ?°. Diese Angaben für weniger richtig zu halten, veranlafst mich namentlich aber der Widerspruch, in welchem sie mit E. Kopp's Angabe für das spec. Gew. des zimmtsauren Methyls (1,106) stehen; denn durchweg zeigt es sich sonst in allen genauer untersuchten Fällen, dafs, bei ungefähr denselben Temperaturen, das spec. Gew. der Aethylverbindung **kleiner** ist, als das der entsprechenden Methylverbindung.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Saures salicyls. Methyl $C_{16}H_8O_6$. Atomgew. 152; Siedep. 223°.		
Delffs	1,1843 bei 20°,5 = 1,2030 bei 0°	156,2 bei 223°.
Kopp	1,1819 „ 16,0 „ 1,1969 „ „	157,0 „ „

Cahours' Angabe 1,18 für 10° scheint auf das ganze Gaultheriaöl zu gehen.

Ausde mungen von H. Kopp. (Zu Bd. XCVI, S. 163.)

°C	Aldehyd $C_4H_4O_2$	Aether	Butyl $C_{16}H_{18}$	Butters. Aethyl $C_{12}H_{12}O_4$	Valerians. Methyl $C_{12}H_{12}O_4$	Essigsäure $C_4H_4O_4$	Kohlens. Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$	Essigs. Amyl $C_{14}H_{14}O_4$	°C
0°	10000	10	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
10	10162	10	10121	10119	10114	10106	10118	10115	10
20	10337	10	10244	10242	10232	10213	10237	10231	20
30	—	10	10370	10368	10353	10321	10359	10348	30
40	—	10	10499	10498	10479	10432	10482	10467	40
50	—	—	10633	10634	10611	10545	10611	10589	50
60	—	—	10773	10775	10747	10662	10743	10715	60
70	—	—	10919	10922	10888	10782	10880	10846	70
80	—	—	1071	11075	11036	10907	11021	10981	80
90	—	—	233	11236	11190	11036	11169	11123	90
100	—	—	404	11405	11350	11172	11322	11271	100
110	—	—	85	11582	11518	11313	11483	11427	110
120	—	—		11768	11692	11461	11651	11592	120
130	—	—		—	—	—	11827	11766	130
140	—	—		—	—	—	—	11949	140

°C	Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$	Propionsäure $C_6H_6O_4$	$C_{16}H_{14}O_6$	Salicyls. Methyl $C_{16}H_8O_6$	Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$	Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$	Zimmts. Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$	Benzoës. Amyl $C_{24}H_{16}O_4$	°C
0	10000	10000	0000	10000	10000	(Das Volum bei dem Schmelzpunkt, 121°,4, = 1 gesetzt.)	10000	10000	0°
10	10096	10110	0101	10084	10084		10082	10084	10
20	10192	10222	0203	10170	10169		10165	10169	20
30	10289	10334	0307	0257	10255		10249	10255	30
40	10388	10448	0412	0345	10343		10335	10343	40
50	10490	10565	0518	0435	10431		10423	10433	50
60	10596	10683	0628	526	10521		10513	10524	60
70	10708	10805	0740	619	10612		10604	10617	70
80	10827	10930	0855	714	10705		10697	10713	80
90	10953	11059	0973	810	10800		10792	10810	90
100	11088	11192	1094	909	10898		10889	10910	100
110	11235	11329	1219	011	10999		10988	11012	110
120	11393	11472	1348	15	11102		11090	11117	120
130	11563	11620	1481	21	11209	10070	11194	11224	130

ngabe 1,18 für 10° scheint auf das ganze Gaultheriaöl zu gehen.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.

Kohlens. Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$. Atomgew. 118; Siedep. 126°.

[illegible]p	0,9780 bei 20°,2 = 0,9998 bei 0°	138,8 bei 126°.
[illegible]ing	0,975 „ 19 „ 0,9955 „ „	139,4 „ „

Oxals. Methyl $C_8H_6O_8$. Atomgew. 118; Siedep. 162°.

[illegible]pp	1,1566 bei 50° *)	116,3 bei 162°.

*) Gegen Wasser von 0° als Einheit.

Oxals. Aethyl $C_{12}H_{10}O_8$. Atomgew. 146; Siedep. 186°.

[illegible]umas u. Boullay	1,0929 bei 7°,5 = 1,1016 bei 0°	166,8 bei 186°.
[illegible]opp	1,0815 „ 18,2 „ 1,1016 „ „	166,8 „ „
[illegible]elffs	1,086 „ 12 „ 1,0998 „ „	167,1 „ „

Bernsteins. Aethyl $C_{16}H_{14}O_8$. Atomgew. 174; Siedep. 217°.

Kopp	1,0475 bei 25°,5 = 1,0718 bei 0°	209,0 bei 217°.

Für d'Arcet's Bestimmung 1,036 fehlt die Angabe der Temperatur.

Aldehyd $C_4H_4O_2$. Atomgew. 44; Siedep. 21°.

Liebig	0,790 bei 18° = 0,813 bei 0°	56,0 bei 21°.
Pierre	0,8055 „ 0 „ 0,8055 „ „	56,6 „ „
Kopp	0,7941 „ 5,4 „ 0,8009 „ „	56,9 „ „

Aceton $C_6H_6O_2$. Atomgew. 58; Siedep. 56°.

Kopp	0,7995 bei 13°,9 = 0,8144 bei 0°	77,3 bei 56°.
Liebig	0,7921 „ 18 „ 0,8111 „ „	77,6 „ „

Die älteren Angaben für das spec. Gew. des Acetons, welche keine Garantie für die Reinheit des untersuchten Präparats bieten, übergehe ich.

Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$. Atomgew. 86; Siedep. 101°.

Chancel	0,820 bei 22° = 0,8411 bei 0°	117,3 bei 101°.
Kopp	0,8057 „ 17,4 „ 0,8224 „ „	119,9 „ „
Personne	0,8009 „ 20 „ 0,8197 „ „	120,3 „ „

Für Trautwein's Bestimmung des spec. Gew. zu 0,818 fehlt die Angabe der Temperatur.

Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$. Atomgew. 106; Siedep. 179°.

Kopp	1,0499 bei 14°,6 = 1,0636 bei 0°	118,4 bei 179°.

Für Wöhler u. Liebig's Bestimmung des spec. Gew. zu 1,043 fehlt die Angabe der Temperatur.

Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$. Atomgew. 148; Siedep. 236°.

Kopp	0,9727 bei 13°,4 = 0,9832 bei 0°	189,2 bei 236°.

Benzol $C_{12}H_6$. Atomgew. 78; Siedep. 80°.

Kopp	0,8836 bei 15°,3 = 0,8991 bei 0°	96,0 bei 80°.
Mitscherlich	0,85 „ 19 „ 0,868 „ „	99,4 „ „
Faraday	0,85 „ 15,5 „ 0,865 „ „	99,8 „ „

	Spec. Gew.				Spec. Vol.
Cymol $C_{20}H_{14}$. Atomgew. 134; Siedep. 175°.					
Kopp	0,8678 bei 12°,6	=	0,8778 bei 0°		183,5 bei 175°.
Gerhardt u. Cahours	0,861 » 14	»	0,8718 » »		184,8 » »
Noad	0,8576 » 16	»	0,8698 » »		185,2 » »
Naphtalin $C_{20}H_8$. Atomgew. 128; Siedep. 218°.					
Kopp	0,9774 bei 79°,2 *)				149,2 bei 218°.
Butyl $C_{16}H_{18}$. Atomgew. 114; Siedep. 108°.					
Kopp	0,7001 bei 16°,4	=	0,7135 bei 0°		184,5 bei 108°.
Kolbe	0,694 » 18	»	0,7083 » »		185,9 » »
Wurtz	0,7057 » 0	»	0,7057 » »		186,6 » »

*) Gegen Wasser von 0° als Einheit.

§ 26. — Die Vergleichung der Zahlen, welche sich für die spec. Volume dieser Flüssigkeiten bei den Siedepunkten derselben ergeben, läfst einige Regelmäfsigkeiten, deren Existenz schon früher ausgesprochen worden war, mit gröfserer Sicherheit beweisen.

Es lassen sich mannichfache Gruppen zusammenstellen, aus welchen hervorgeht, *dafs bei analogen Verbindungen derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Differenz der spec. Volume* (diese stets für die Siedepunkte genommen), *der xfachen Zusammensetzungsdifferenz die xfache Differenz der spec. Volume entspricht.* Nur hinsichtlich der am häufigsten vorkommenden Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 will ich hier als Belege zu diesem Satz die für eine Anzahl Verbindungen aus den Beobachtungen sich ableitenden spec. Volume zusammenstellen; es scheint mir kaum nöthig, die Resultate noch einmal so ausführlich zu entwickeln, wie ich es in diesen Annalen Bd. XCII, S. 10 ff. nach dem damals vorliegenden beschränkteren Material gethan habe. Die Vergleichung der Glieder jeder der folgenden Reihen zeigt, *dafs bei ihnen der Zusammensetzungsdifferenz* C_2H_2 *im Wesentlichen dieselbe Differenz der spec. Volume entspricht;* ich nehme für diese Differenz die Zahl 22 als den durchschnittlichen Werth an.

Kohlenwasserstoffe :	Spec. Vol.
$C_{12}H_6$	96,0-99,7
$C_{20}H_{14}$	183,5-185,2
Alkohole :	
$C_2H_4O_2$	41,9-42,2
$C_4H_6O_2$	61,8-62,5
$C_{10}H_{12}O_2$	123,6-124,4
$C_{12}H_6O_2$	103,6-104,0
$C_{14}H_8O_2$	123,7
Aetherarten :	
$C_4H_4O_4$	63,4
$C_6H_6O_4$	83,7-85,8
$C_8H_8O_4$	107,4-107,8
$C_{10}H_{10}O_4$	125,7-127,3
$C_{12}H_{12}O_4$	148,7-150,2
$C_{14}H_{14}O_4$	173,3-175,5
$C_{20}H_{10}O_4$	244,1

Säuren :	Spec. Vol.
$C_2H_2O_4$	40,9-41,8
$C_4H_4O_4$	63,5-63,8
$C_6H_6O_4$	85,4
$C_8H_8O_4$	106,4-107,8
$C_{10}H_{10}O_4$	130,2-131,2
Aether der Benzoësäure :	
$C_{16}H_8O_4$	148,5-150,3
$C_{18}H_{10}O_4$	172,4-174,8
$C_{24}H_{16}O_4$	247,7
Aether d. Oxalsäure u. Bernsteinsäure :	
$C_8H_6O_8$	116,3
$C_{12}H_{10}O_8$	166,8-167,1
$C_{16}H_{14}O_8$	209,0
Aldehyde u. Aceton :	
$C_4H_4O_2$	56,0-56,9
$C_6H_6O_2$	77,3-77,6
$C_{10}H_{10}O_2$	117,3-120,3
$C_{14}H_6O_2$	118,4
$C_{20}H_{12}O_2$	189,2.

Ebenso ergeben sich nahezu constante Differenzzahlen, wenn man entsprechende Verbindungen aus verschiedenen Reihen mit einander vergleicht.

§ 27. — *Isomere Flüssigkeiten* *) *haben* bei ihren Siedepunkten *gleiche spec. Volume* (somit auch gleiche spec. Gewichte). In dem Folgenden sind die aus den Beobachtungen folgenden spec. Volume angegeben.

Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5-63,8
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	63,4
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4-107,8
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4-107,8
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	148,7-149,6
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,1-149,4
Essigs. Butyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,3
Ameisens. Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,4-150,2
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	85,4
Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	84,9-85,7
Essigs. Methyl	$C_6H_6O_4$	83,7-85,8
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	130,2-131,2
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,7-127,3
Propions. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,8
Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	173,5-173,6
Essigs. Amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	173,3-175,5

*) Nur für solche Flüssigkeiten, welche demselben Typus angehören, läfst sich der obige Satz beweisen, und nur für solche ist die Gleichheit der spec. Volume nach den in § 30 ff. entwickelten Ansichten zu erwarten. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die im § 28 u. 29 ausgesprochenen Regelmäfsigkeiten.

§ 28. — *Aequivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff können sich ersetzen, ohne dafs das spec. Volum der Verbindung dadurch erheblich geändert wird.* In jeder der folgenden Gruppen enthält jede Verbindung im Vergleich zu einer anderen eben so viel Atome Wasserstoff mehr, als Atome Sauerstoff weniger, und die aus den Beobachtungen für die Siedepunkte sich ergebenden spec. Volume sind für jede Gruppe nahezu gleich.

Holzgeist	$C_2H_4O_2$	41,9-42,2
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	40,9-41,8
Aether	$C_8H_{10}O_2$	105,6-106,4
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4-107,8
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4-107,8
Wasserfr. Essigs.	$C_8H_6O_6$	109,9-110,1
Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$	123,7
Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	126,9

Weingeist	$C_4H_6O_2$	61,8-62,5
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5-63,8
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	63,4
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	123,6-124,4
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	130,2-131,2
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,7-127,3
Propions. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,8
Cymol	$C_{20}H_{14}$	183,5-185,2
Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	189,2

Ich war früher, wo eine kleinere Anzahl solcher Gruppen mir zur Vergleichung vorlag, der Ansicht, es lasse sich geradezu annehmen, Sauerstoff und Wasserstoff können sich ohne Volumänderung ersetzen. Die vorstehende Tabelle zeigt indessen, dafs nach den Beobachtungsresultaten fast stets bei dem Eintreten von Sauerstoff an die Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff eine, wenn auch nur kleine, Volumvergröfserung angezeigt ist, und namentlich bestimmt mich die regelmäfsige Zunahme des spec. Volums bei Betrachtung der Verbindungen $C_8H_{10}O_2$, $C_8H_8O_4$, $C_8H_6O_6$ anzunehmen, dafs wirklich dem Eintreten von Sauerstoff in ein Radical an die Stelle von Wasserstoff eine kleine Vergröfserung des Volums der Verbindung entspricht.

§ 29. — *Aequivalente Gewichtsmengen Kohlenstoff und Wasserstoff können sich ersetzen, ohne dafs das spec. Volum dadurch wesentlich geändert wird.* In den folgenden Gruppen enthält immer die erste Verbindung im Vergleich zu der oder den folgenden eben so viele Atome Kohlenstoff mehr, als

Atome Wasserstoff weniger, und die aus den Beobachtungen (stets für die Siedepunkte) sich ergebenden spec. Volume sind für jede Gruppe im Wesentlichen gleich.

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	126,9
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	130,2-131,2
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,7-127,3
Propions. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,8
Benzoës. Methyl	$C_{16}H_8O_4$	148,5-150,3
Valerians. „	$C_{12}H_{12}O_4$	148,7-149,6
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,1-149,4
Essigs. Butyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,3
Ameisens. Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,4-150,2
Benzoës. Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	172,4-174,8
Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	173,5-173,6
Essigs. Amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	173,3-175,5

Benzoës. Amyl	$C_{24}H_{16}O_4$	247,7
Valerians. Amyl	$C_{20}H_{20}O_4$	244,1
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	103,6-104,0
Aether	$C_8H_{10}O_2$	105,6-106,4
Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$	123,7
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	123,6-124,4
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	118,4
Valeraldehyd	$C_{10}H_{10}O_2$	117,3-120,3
Cymol	$C_{20}H_{14}$	183,5-185,2
Butyl	$C_{16}H_{18}$	184,5-186,6

§ 30. — Die in den vorstehenden Paragraphen aufgezählten Resultate scheinen mir (in der durch die Anmerkung S. 171 ausgesprochenen Beschränkung) mit einiger Sicherheit nachgewiesen zu sein *). Zweifelhafter bleibt der Werth des Versuchs, die spec. Volume aller oben erwähnten Flüssigkeiten in Einen allgemeineren Ausdruck zusammenzufassen.

Ich habe in diesen Annalen, Bd. XCII, S. 18 ff. gezeigt, dafs es nicht gelingt, das spec. Volum jeder Verbindung $C_aH_bO_c$ für den Siedepunkt derselben durch Eine Formel a c + b h + c o mit hinlänglicher Genauigkeit auszudrücken, wenn darin c, h und o die spec. Volume des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bedeuten und man jeder dieser Gröfsen in allen Verbindungen denselben Werth beilegen will. Die Zahl der Verbindungen, welche sich dieser Formel nicht fügen, ist allerdings nur eine kleine, aber es

*) Auf einige andere Regelmäfsigkeiten, welche sich bezüglich der hier zusammengestellten Verbindungen ergeben, oder die nicht mit solcher Bestimmtheit, wie die eben hervorgehobenen, sich zeigen, komme ich in der dritten Abtheilung dieser Untersuchung zurück, da das dann zu Besprechende durch die gleichzeitige Betrachtung der Schwefel-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen an Uebersichtlichkeit gewinnt.

gehören zu ihr die mit der gröfsten Sicherheit untersuchten Substanzen. Wollte man diese wenigen Körper unberücksichtigt lassen, so könnte man wohl im Wesentlichen den von Schröder für das spec. Volum der kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen für die Siedepunkte derselben gegebenen Ausdruck (S. 155 f.), mit einer unbedeutenden Abänderung des darin enthaltenen numerischen Werthes, annehmen; ich werde auf diesen Ausdruck, auf die grofse Zahl von Verbindungen die damit wenigstens annähernd in Einklang stehen, und auf das, was der Annahme desselben doch sehr bestimmt zu widersprechen scheint, in dem folgenden Theil dieser Untersuchung zurückkommen. Will man — und dieses scheint mir nothwendig — für die spec. Volume *aller* hierhergehörigen Verbindungen, die genau untersucht sind, einen gemeinsamen Ausdruck aufsuchen und keine Ausnahmen zulassen, an welche zu glauben kein Grund weiter vorläge, als dafs eben bei ihnen die Beobachtung dem Rechnungsresultat widerspricht, so wird die Behandlung der Frage ohne Zweifel complicirter und in gewisser Beziehung unsicherer, denn der dann aufzustellende allgemeine Ausdruck involvirt die Kenntnifs der rationellen Constitution der zu betrachtenden Substanzen.

Die Ansichten, zu welchen man bezüglich der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen kommt, können nur unsichere sein. Es ist gewifs, dafs mindestens in den meisten chemischen Verbindungen nicht alle Atome unter einander sich mit gleich grofser Kraft anziehen; anderer Beweise nicht zu erwähnen, geht dieses schon aus der Existenz und den chemischen Eigenschaften vieler isomerer Verbindungen hervor. Die Erforschung der rationellen chemischen Constitution besteht darin, die Atomgruppen zu ermitteln, welche innerhalb der Verbindung durch vorzugsweise grofse Anziehung zusammengehalten werden. Es giebt aber

kein Mittel, die verschiedenen chemischen Anziehungen, welche innerhalb einer Verbindung wirksam sind, ungestört zu erforschen; bei jeder chemischen Reaction machen sich die innerhalb der bisher bestehenden Verbindung wirksamen Anziehungen und die zwischen den Atomen dieser Verbindung und denen der einwirkenden Substanz zugleich geltend, und die Resultate der Reaction beruhen nicht allein auf den ersteren, sondern auch auf den letzteren, sie werden bedingt durch die Resultirenden der beiden Arten wirksamer Kräfte. Je nachdem die constanten, innerhalb derselben Verbindung thätigen Anziehungen mit verschiedenen anderen äufseren Anziehungen bei verschiedenen chemischen Reactionen in Wechselwirkung kommen, können auch die Resultirenden verschieden sein; andere Atomgruppen können aus der ursprünglichen Verbindung in die Zersetzungsproducte übergehen, und die Ansicht über die rationelle Constitution, der erläuternde Ausdruck des chemischen Verhaltens einer Verbindung, wird sich verschieden gestalten, je nachdem man eine Art chemischer Einwirkung oder eine andere für vorzugsweise wichtig hält und hauptsächlich beachtet. Diejenigen Ausdrücke für die rationelle Constitution, welche jetzt die meisten Reactionen eines Körpers gut erklären und die Beziehungen desselben zu allen bekannten anderen Substanzen am anschaulichsten darstellen, können den Werth, welchen wir ihnen jetzt beizulegen haben, verlieren, wenn andere Reactionen und andere Substanzen bekannt werden; alle Ansichten über rationelle Constitution haben nur einen relativen Werth, in Beziehung auf den jeweiligen Zustand der Chemie. Alles, was sich auf diese Ansichten stützt, theilt ganz das Unsichere und Schwankende der gewählten Grundlage.

Berzelius hat die Betrachtungsweise in die Wissenschaft einzuführen gesucht, dafs dasselbe Element in ver-

schiedenen Modificationen sich mit demselben anderen Körper verbinden könne, und er suchte auf diese Art die Verschiedenheiten einiger isomeren Substanzen oder sogenannter Modificationen derselben Verbindung zu erklären. In neuerer Zeit hat man zur Erklärung des chemischen Verhaltens der Verbindungen für einige Elemente namentlich darauf aufmerksam gemacht, dafs ihre Verbindungen einen verschiedenen chemischen Character zeigen, je nach der Stelle, an welcher sich ein solches Element ganz oder theilweise befindet (richtiger ausgedrückt : man denkt sich das Element an einer anderen Stelle, je nach dem chemischen Verhalten der Verbindung). Denkbarer Weise können z. B. zwei Verbindungen $C_4H_4O_2$ von verschiedenem chemischem Character existiren : aufser $\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}$, dem Aldehyd, welches als dem Typus Wasserstoff $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ entsprechend constituirt betrachtet wird und dessen ganzer Sauerstoffgehalt sich innerhalb eines Radicals befindet, nämlich noch eine Verbindung $\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix} O_2$, eine dem Typus Wasser $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O_2$ entsprechend constituirte Verbindung, deren Sauerstoffgehalt sich aufserhalb eines Radicals, an der Stelle, wo der Sauerstoff im Wasser steht, befindet.

Will man für den allgemeinen Ausdruck einer physikalischen Eigenschaft sich auf Ansichten über die rationelle Constitution stützen, so müssen diese — für die Verbindungen wenigstens, an welchen man die Zulässigkeit jenes Ausdrucks zunächst beweisen will — gegebene, und nicht etwa zugleich mit jenem Ausdruck zu findende, sein. Es wäre ein Zirkelschlufs, wollte man jene physikalische Eigenschaft auf Ansichten über die rationelle Constitution gestützt erklären, die man gleichzeitig umgekehrt aus jener physikalischen Eigenschaft ableitet.

In dem Folgenden wird es als möglich betrachtet, dafs dasselbe Element, an verschiedenen Stellen in Verbindungen stehend und damit einen verschiedenen Einflufs auf ihren chemischen Character ausübend, sich an denselben in verschiedenen Modificationen und namentlich mit verschiedener Raumerfüllung befinde. Unter dieser Annahme und bei Befolgung der von Gerhardt für die organischen Verbindungen durchgeführten Betrachtungsweise läfst sich ein allgemeiner Ausdruck aufstellen, welcher die spec. Volume aller genauer untersuchten Verbindungen in grofser Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten wiedergiebt; wenn man nämlich die Verbindungen nach den verschiedenen Typen, welchen sie angehören, gesondert betrachtet und wenn man namentlich dem Sauerstoff an der Stelle, an welcher er sich im Wasser befindet, ein anderes spec. Volum beilegt, als dem in Radicalen enthaltenen Sauerstoff *).

§ 31. — Die spec. Volume, welche man für die einzelnen Elemente in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten der letzteren annehmen soll, kann man durch directe Vergleichung der spec. Volume von Verbindungen zu finden

*) Dem Wasserstoff an den verschiedenen Stellen, die er in verschiedenen Verbindungen einnehmen kann, stets dasselbe spec. Volum beizulegen, wird dadurch gerechtfertigt, dafs Verbindungen, welche basischen (vertretbaren) Wasserstoff enthalten und solche isomere, wo aller Wasserstoff in Form von Radicalen enthalten ist, gleiches spec. Volum haben (vgl. § 27). Für den Kohlenstoff in den hier betrachteten Verbindungen stets dasselbe spec. Volum anzunehmen, veranlafst der Umstand, dafs er in den verschiedenartigsten Verbindungen den Wasserstoff ohne Aenderung des spec. Volums vertreten kann (vgl. § 29). Dafür, dafs dem Kohlenstoff und ebenso dem Wasserstoff in diesen Verbindungen stets dasselbe spec. Volum beizulegen ist, spricht auch der Umstand, dafs in ganz verschiedenen Reihen chemischer Verbindungen sich für die Zusammensetzungsdifferenz $x\,C_2H_2$ stets nahezu dieselbe Differenz der spec. Volume, etwa $x \cdot 22$, ergiebt (vgl. § 26).

suchen, die demselben Typus angehören und in deren Formeln nur Ein Element mit verschiedener Atomenzahl eingeht (das spec. Volum des Kohlenstoffs z. B. durch Vergleichung der spec. Volume von $C_{14}H_{8}O_{4}$ und von $C_{8}H_{8}O_{4}$, das des Wasserstoffs durch Vergleichung von $C_{20}H_{18}$ und von $C_{20}H_{8}$, o. a.). Die Werthe, welche man so durch Vergleichung verschiedener Verbindungen für das spec. Volum desselben Elements erhält, zeigen ziemliche Uebereinstimmung. Doch scheint es mir, da ohnehin der zu findende allgemeine Ausdruck nur ein approximativer ist, besser, die für die Elemente anzunehmenden spec. Volume unmittelbar aus den Resultaten abzuleiten, für welche in § 26 bis 29 die Beweise beigebracht wurden. Ich lege den so sich ergebenden Zahlen keinen weiteren Werth bei, als dafs sie einen in den einzelnen Folgerungen mit den Beobachtungsresultaten sehr nahe übereinstimmenden Ausdruck für das spec. Volum jeder bis jetzt genauer untersuchten Verbindung $C_{a}H_{b}O_{c}$ aufstellen lassen; was den Werth dieses Ausdrucks selbst betrifft, so werde ich S. 183 ff. hierauf specieller zurückkommen. Man kann das spec. Volum des einen oder des andern Elements in den Decimalstellen etwas anders annehmen, als es sich in dem Folgenden ergiebt (das des Wasserstoffs z. B. etwas gröfser, das des Kohlenstoffs etwas kleiner), und man kommt in vielen Fällen zu demselben Resultat, wie mit den hier angenommenen Zahlen, in einigen Fällen mitunter selbst zu noch etwas besser mit den Beobachtungsergebnissen harmonirenden Resultaten. Die Zahlen, die ich hier gebe, empfehlen sich dadurch, dafs sie die oben angeführten, als hauptsächliche zu betrachtenden Regelmäfsigkeiten involviren, und dafs der durch sie gebildete Ausdruck für *alle* nur Kohlenstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltende Flüssigkeiten, deren spec. Volum für den Siedepunkt bekannt ist, dieses

mindestens sehr angenähert wiedergiebt. Und ich glaube, dafs eine Abänderung dieser Zahlen dann nicht gerechtfertigt ist, wenn dadurch nur gröfsere Uebereinstimmung mit einigen Beobachtungsresultaten erlangt wird, während für andere Verbindungen, deren Untersuchung ebenso zuverlässig ausgeführt wurde, sich gröfsere Widersprüche zwischen Rechnung und Beobachtung ergäben.

Aus dem Resultat § 26, dafs dem Mehrgehalt einer Verbindung an C_2H_2 ein um etwa 22 gröfseres spec. Volum entspricht, und dem Resultat § 29, dafs Kohlenstoff und Wasserstoff sich ohne Volumänderung ersetzen zu können scheinen, folgt das spec. Volum des Kohlenstoffs = dem des Wasserstoffs $= \frac{22}{4} = 5{,}5$.

Im § 28 wurde gezeigt, dafs bei dem Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff bei vielen Verbindungen eine kleine Volumvergröfserung stattzuhaben scheint. Alle dort verglichenen Verbindungen stehen in der Beziehung zu einander, dafs in den sauerstoffreicheren Verbindungen sich Sauerstoff im Radical befindet. Ich nehme für das spec. Volum des in einem Radical enthaltenen Sauerstoffs die Zahl 6,1 an.

Das spec. Volum des Wassers H_2O_2 bei dem Siedepunkt desselben ist = 18,8. Nehmen darin die 2 Aeq. Wasserstoff den Raum $2 . 5{,}5 = 11{,}0$ ein, so bleibt für den Raum der 2 Aeq. Sauerstoff $18{,}8 - 11{,}0 = 7{,}8$, und das spec. Volum des Sauerstoffs an der Stelle, wo sich derselbe im Wasser befindet, bestimmt sich zu $\frac{7{,}8}{2} = 3{,}9$.

Die hier sich ergebenden Werthe für die spec. Volume der Elemente sind also :

Spec. Vol. des Kohlenstoffs C = 5,5;

Spec. Vol. des Wasserstoffs H = 5,5;

Spec. Vol. des in einem Radical enthaltenen Sauerstoffs O = 6,1;

Spec. Vol. des aufserhalb eines Radicals (an der Stelle, wo im Wasser) stehenden Sauerstoffs *O* = 3,9.

Ich unterscheide in den folgenden, Gerhardt's Betrachtungsweise gemäfs geschriebenen Formeln den in einem Radical enthaltenen Sauerstoff durch O, den aufserhalb eines Radicals stehenden durch *O*.

Diese vier Annahmen lassen sich zusammenfassen in dem Ausdruck: das spec. Volum einer flüssigen Verbindung $C_aH_bO_c\mathit{O}_d$ ist bei dem Siedepunkt derselben =

$$5{,}5\,a + 5{,}5\,b + 6{,}1\,c + 3{,}9\,d.$$

§ 32. — Es berechnen sich hiernach die spec. Volume der 45 Flüssigkeiten, deren spec. Volum für den Siedepunkt experimental bekannt ist, in folgender Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten:

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep. beobachtet	Spec. Vol. bei d. Siedep. berechnet
Benzol	$C_{12}H_6 = \begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}$	96,0-99,7	99,0
Cymol	$C_{20}H_{14} = \begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}$	183,5-185,2	187,0
Naphtalin	$C_{20}H_8 = \begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}$	149,2	154,0
Aldehyd	$C_4H_4O_2 = \begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}$	56,0-56,9	56,2
Valeraldehyd . . .	$C_{10}H_{10}O_2 = \begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}$	117,3-120,3	122,2
Bittermandelöl . . .	$C_{14}H_6O_2 = \begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}$	118,4	122,2
Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2 = \begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}$	189,2	188,2
Butyl	$C_{16}H_{18} = \begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}$	184,5-186,6	187,0
Aceton	$C_6H_6O_2 = \begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}$	77,3-77,6	78,2
Wasser	$H_2O_2 = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\mathit{O}_2$	18,8	18,8

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep.	
		beobachtet	berechnet
Holzgeist	$C_2H_4O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3}{H}O_2$	41,9-42,2	40,8
Weingeist	$C_4H_6O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_5}{H}O_2$	61,8-62,5	62,8
Amylalkohol . . .	$C_{10}H_{12}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_{11}}{H}O_2$	123,6-124,4	128,8
Phenol	$C_{12}H_6O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_5}{H}O_2$	103,6-104,0	106,8
Benzylalkohol . . .	$C_{14}H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{14}H_7}{H}O_2$	123,7	128,8
Ameisensäure . . .	$C_2H_2O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2HO_2}{H}O_2$	40,9-41,8	42,0
Essigsäure	$C_4H_4O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{H}O_2$	63,5-63,8	64,0
Propionsäure . . .	$C_6H_6O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5O_2}{H}O_2$	85,4	86,0
Buttersäure	$C_8H_8O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_8H_7O_2}{H}O_2$	106,4-107,8	108,0
Valeriansäure . . .	$C_{10}H_{10}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_9O_2}{H}O_2$	130,2-131,2	130,0
Benzoësäure . . .	$C_{14}H_6O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{14}H_5O_2}{H}O_2$	126,9	130,0
Aether	$C_8H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_5}{C_4H_5}O_2$	105,6-106,4	106,8
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{C_4H_3O_2}O_2$	109,9-110,1	109,2
Ameisensaures Methyl	$C_4H_4O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2HO_2}{C_2H_3}O_2$	63,4	64,0
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{C_2H_3}O_2$	83,7-85,8	86,0
Ameisensaures Aethyl	$C_6H_6O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2HO_2}{C_4H_5}O_2$	84,9-85,7	86,0
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{C_4H_5}O_2$	107,4-107,8	108,0
Buttersaures Methyl	$C_{10}H_{10}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_8H_7O_2}{C_2H_3}O_2$	125,7-127,3	130,0
Propionsaures Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5O_2}{C_4H_5}O_2$	125,8	130,0
Valeriansaures Methyl	$C_{12}H_{12}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_9O_2}{C_2H_3}O_2$	148,7-149,6	152,0
Buttersaures Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_8H_7O_2}{C_4H_5}O_2$	149,1-149,4	152,0
Essigsaures Butyl	$C_{12}H_{12}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{C_8H_9}O_2$	149,3	152,0
Ameisensaures Amyl	$C_{12}H_{12}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2HO_2}{C_{10}H_{11}}O_2$	149,4-150,2	152,0
Valeriansaures Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_9O_2}{C_4H_5}O_2$	173,5-173,6	174,0
Essigsaures Amyl	$C_{14}H_{14}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{C_{10}H_{11}}O_2$	173,3-175,5	174,0
Valeriansaures Amyl	$C_{20}H_{20}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_9O_2}{C_{10}H_{11}}O_2$	244,1	240,0

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep. beobachtet	berechnet
Benzoësaures Methyl	$C_{16}H_8O_4 = \begin{array}{c} C_{14}H_5O_2 \\ C_2H_3 \end{array} O_2$	148,5-150,3	152,0
Benzoësaures Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4 = \begin{array}{c} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_5 \end{array} O_2$	172,4-174,8	174,0
Benzoësaures Amyl	$C_{24}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} C_{14}H_5O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{array} O_2$	247,7	240,0
Zimmtsaures Aethyl	$C_{22}H_{12}O_4 = \begin{array}{c} C_{18}H_7O_2 \\ C_4H_5 \end{array} O_2$	211,3	207,0
Saures salicyls. Methyl*)	$C_{16}H_8O_6 = \begin{array}{c} C_2H_3 \\ C_{14}H_4O_2 \\ H \end{array} \begin{array}{c} O_2 \\ O_2 \end{array}$	156,2-157,0	159,8
Kohlensaures Aethyl	$C_{10}H_{10}O_6 = \begin{array}{c} C_4H_5 \\ C_2O_2 \\ C_4H_5 \end{array} \begin{array}{c} O_2 \\ O_2 \end{array}$	138,8-139,4	137,8
Oxalsaures Methyl	$C_8H_6O_8 = \begin{array}{c} C_2H_3 \\ C_4O_4 \\ C_2H_3 \end{array} \begin{array}{c} O_2 \\ O_2 \end{array}$	116,3	117,0
Oxalsaures Aethyl	$C_{12}H_{10}O_8 = \begin{array}{c} C_4H_5 \\ C_4O_4 \\ C_4H_5 \end{array} \begin{array}{c} O_2 \\ O_2 \end{array}$	166,8-167,1	161,0
Bernsteinsaures Aethyl	$C_{16}H_{14}O_8 = \begin{array}{c} C_4H_5 \\ C_8H_4O_4 \\ C_4H_5 \end{array} \begin{array}{c} O_2 \\ O_2 \end{array}$	209,0	205,0

§ 33. — Nach den 4, S. 180 gemachten Annahmen für die spec. Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnen sich die spec. Volume der hier aufgezählten 45 Verbindungen so übereinstimmend mit den Beobachtungsresultaten, dafs die Differenz niemals 4 pC. des ganzen Werths erreicht, in den meisten Fällen aber viel kleiner ist; es ist dabei zu beachten, dafs die hier zusammengestellten Substanzen sehr verschiedenartige Klassen organischer Verbindungen repräsentiren, und dafs die spec. Volume derselben in den Grenzen 18 bis 240 verschieden sind. Nach dem, was bis jetzt vorliegt, darf man behaupten, dafs die oben gemachten einfachen Annahmen ein Mittel abgeben, das spec. Volum (und damit das spec. Gewicht) einer nur Kohlenstoff,

*) Ich habe die Formel des s. g. salicylsauren Methyls den Resultaten von Piria's neueren Untersuchungen entsprechend geschrieben, wonach diese Substanz die Aethersäure einer zweibasischen Säure ist.

Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltenden flüssigen Verbindung für den Siedepunkt derselben in der Art voraus zu bestimmen, dafs zwischen dieser Rechnung und dem Resultat genauer Beobachtungen eine gröfsere Differenz als 4 pC. des ganzen Werths nicht zu erwarten ist.

Es mufs diese Uebereinstimmung als eine bereits ziemlich genäherte betrachtet werden. Es sei erlaubt, an einigen Beispielen den Grad dieser Uebereinstimmung und die Bedeutung einer Differenz von etwa 4 pC. des ganzen Werths etwas deutlicher hervortreten zu lassen. Das Berzelius'sche Atomgewicht der Kohle (6,115) differirte von dem jetzt angenommenen (6) um 2 pC.; das Berzelius'sche Atomgewicht des Eisens (27,14) differirte von dem jetzt angenommenen (28) um 3 pC. Der Gay-Lussac'sche Ausdehnungscoëfficient für die Luft (0,00375) differirte von dem jetzt als richtiger erkannten (0,003666) um 2,3 pC. Wenn in einer kohlenstoffhaltigen Substanz 20,0 pC. Kohlenstoff gefunden werden und 20,8 pC. gefunden werden sollten, so ist die Differenz, genau genommen, $\frac{0,8}{20} \times 100$ oder 4 pC. von dem ganzen Kohlenstoffgehalt.

Die so nahe Uebereinstimmung der Resultate der Berechnung und der Beobachtung fordert auf zu der Betrachtung, ob die Differenzen wohl auf der Ungenauigkeit einzelner Beobachtungen, oder auf der Ungenauigkeit der für die spec. Volume der Elemente angenommenen Zahlenwerthe, oder darauf beruhen, dafs der ganze Ausdruck für das spec. Volum einer flüssigen Verbindung, wie er S. 180 aufgestellt wurde, nur ein der Wahrheit sich nähernder, und kein in Strenge richtiger ist.

Es liegt kein Grund vor, bei den Flüssigkeiten, für welche die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung am gröfsten sind, gröfsere Ungenauigkeit in den experimen-

talen Bestimmungen anzunehmen; diesem widerspricht auch der Umstand, dafs sich manchmal dieselbe gröfsere Differenz bei zwei isomeren Substanzen vorfindet, wo doch nicht anzunehmen ist, dafs bei der Untersuchung derselben die nämliche Fehlerquelle in gleichem Sinne und gleich stark wirkte. Es lassen sich die Zahlenwerthe in dem oben aufgestellten allgemeinen Ausdruck leicht so abändern, dafs für viele Verbindungen sich eine noch gröfsere Uebereinstimmung der Berechnung mit den Beobachtungsresultaten ergiebt; aber für andere Verbindungen werden alsdann die Abweichungen allzugrofs. So dürfte der oben gegebene allgemeine Ausdruck nur als einer zu betrachten sein, welcher die specifischen Volume der Flüssigkeiten sehr annähernd richtig wiedergiebt. Selbst in dieser, seine Bedeutung wesentlich beschränkenden, Auffassung scheint er mir Beachtung zu verdienen, sofern er die oben S. 170 ff. dargelegten Regelmäfsigkeiten in sich fafst und sofern er die Vorausbestimmung einer wichtigen Eigenschaft von Flüssigkeiten mit ziemlicher Sicherheit gestattet (für Flüssigkeiten, deren Ausdehnung bekannt ist oder indirect gefolgert werden kann, giebt er sogar ein Mittel ab, so unrichtige Angaben des spec. Gewichts, wie deren im § 25 mehrere zu erwähnen waren, bestimmt als solche zu erkennen). Die Brauchbarkeit des hier aufgestellten allgemeinen Ausdrucks gewinnt überdiefs noch dadurch, dafs die in ihm enthaltenen Zahlenwerthe für das spec. Volum des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs unverändert dazu dienen, für die spec. Volume der Schwefel-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen sehr einfache und den Beobachtungsresultaten genügend entsprechende Ausdrücke finden zu lassen. Die Betrachtung dieser Verbindungen werde ich in dem folgenden Theile dieser Abhandlung versuchen.

Der hier angenommene allgemeine Ausdruck kann keinen Anspruch darauf machen, der *richtige* zu sein, aber ich glaube,

dafs er ein *brauchbarer* ist; er ist eine brauchbare Interpolationsformel, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem spec. Volum auszudrücken. Nichts berechtigt zu der Annahme, dafs sich nicht noch andere brauchbare Ausdrücke aufstellen lassen, und wenn ein anderer bei gleich genauer Darstellung aller Beobachtungsresultate einfacher ist, oder bei gleicher Einfachheit alle Beobachtungsresultate genauer wiedergiebt, ist er unbedingt dem hier angenommenen vorzuziehen.

Bei dieser Auffassung des hier angenommenen allgemeinen Ausdrucks wäre es verfehlt oder mindestens verfrüht, ausführlicher auf Folgerungen einzugehen, die nur Bedeutung hätten, wenn der Ausdruck die Beobachtungen durchweg mit gröfserer Schärfe wiedergäbe. Es wäre dann möglich, aus dem durch die Beobachtungen für den Siedepunkt gegebenen spec. Volum einen Schlufs zu ziehen über die Stellen, welche der Sauerstoff in der Verbindung einnimmt (wieviel desselben innerhalb eines oder mehrerer Radicale, wieviel aufserhalb derselben sich befindet). Es wäre dann, wenn das spec. Volum einer Flüssigkeit bei niedrigerer Temperatur und die Ausdehnung bekannt ist, ein Schlufs auf den Siedepunkt, und wenn das spec. Volum bei niedrigerer Temperatur und dem Siedepunkt bekannt ist, ein Schlufs auf die Ausdehnung zulässig, u. s. w. Für alle diese Schlufsfolgerungen müfsten indefs die Berechnungen nach jenem Ausdruck die Beobachtungsresultate genauer wiedergeben und der Ausdruck selbst eine sicherere Grundlage haben, als dieses der Fall ist.

(Der Schlufs dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber Oxyphänsäure im Holzessig;

von *Max Buchner*, Cand. philos.

Nachdem die Gegenwart eines der Pyrogallussäure sehr ähnlichen Körpers im rohen Holzessig nachgewiesen war, so handelte es sich um die Feststellung der elementaren Zusammensetzung.

A. Pauli, welchem Herr Professor Pettenkofer zunächst die Aufgabe gestellt hatte, wurde leider durch den Tod in seinen Arbeiten unterbrochen. Die Elementaranalysen, welche A. Pauli mit der von ihm dargestellten Säure ausgeführt hatte, zeigten bereits, dafs sie keinenfalls die Zusammensetzung der Brenzsäure aus Galläpfelsäure, womit man sie anfangs für identisch hielt, habe. Auch die Reaction auf Eisenoxydsalze zeigte, dafs man es nicht eigentlich mit Pyrogallussäure zu thun habe.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Pettenkofer beschäftigte ich mich in dessen Laboratorium mit der Darstellung und Untersuchung dieser Säure, und habe hierüber nun Folgendes zu berichten.

Man dampft Holzessig zur Syrupconsistenz ein, mischt und schüttelt ihn mit einer gesättigten Kochsalzlösung, um die theerartigen Bestandtheile möglichst abzuscheiden und die Brenzsäure aufzulösen. Ist diefs nun bis zu einem gewissen Grade geschehen, so giefst man die Salzlösung möglichst vollständig vom ausgeschiedenen Theere ab. Der Theer kann noch zwei- bis dreimal mit kleineren Quantitäten Salzlösung geschüttelt werden, um die von ihm zurückgehaltene Säure vollständiger auszuziehen. Darnach mischt man sämmtliche Salzlösungen und behandelt sie mit Aether, indem man durch häufiges Schütteln die Lösung der Säure in diesem unterstützt. Es bildet sich nun auf der Salzlösung eine Aetherschicht,

die bald grün, bald röthlich gefärbt erscheint, welche Färbung von einem gröfseren oder geringeren Gehalt des Holzessigs an Theeröl und Eisen herrühren mag. Die Salzlösung begrenzt in der Regel ein schwarzer flockiger Niederschlag, der bisweilen die Hälfte der Aetherlösung unsichtbar macht und die Trennung dieser von der Salzlösung immer erschwert. Dieser schwarze Niederschlag enthält ziemlich viel Eisen. Ist es nun gelungen die Aetherschicht möglichst von der Salzlösung zu trennen, so destillirt man den Aether im Wasserbade ab und erhitzt nun den Rückstand, der die Säure, nebenbei Essigsäure und Theeröl enthält, in einer tubulirten Retorte. Zuerst geht Essigsäure über, dann kommen die Theeröle mit der Säure, zuletzt ein braunes dickflüssiges Oel. Während dieser Operation leitet man einen ziemlich langsamen Strom von Kohlensäure durch die Retorte, was theils eine Abhaltung der atmosphärischen Luft, theils eine raschere Destillation bezweckt. Die Eigenschaft dieser Destillate ist wesentlich von dem Gehalt des Holzessigs an Theeröl abhängig. Ist er ziemlich frei von diesem, oder hat man das Eindampfen des Holzessigs zu weit getrieben, so erhält man schon bei der ersten Destillation ein vom Oel röthlichgelb gefärbtes Sublimat der Säure; ist aber der Oelgehalt bedeutender, so löst diefs die Säure auf und man erhält, wie oben angedeutet wurde, nur flüssige Producte. Die Destillate können wesentlich in drei unterschieden werden: das Erste etwas Aether und viel Essigsäure haltend, beinahe farblos; das Zweite, ein röthlichgelbes, ziemlich dünnflüssiges Oel, das am reichsten an Säure zu sein pflegt, und das Letzte, ein braunes Oel, das zwar noch Säure enthält, aber selbe nicht mehr krystallisiren läfst. Bei einiger Aufmerksamkeit kann leicht der Zeitpunkt getroffen werden, wo das zweite säurereiche Destillat kommt; es kann leicht aus der durch das verschiedene specifische Gewicht der Flüssigkeiten ent-

stehenden Schichtung erkannt werden. Nimmt man endlich ab, wenn das braune Oel überzudestilliren beginnt, so kann man sicher sein, dafs das zweite Destillat beim Erkalten zu einem von anhängendem Oel röthlichgelb gefärbten Krystallbrei gesteht, was weder beim Ersten noch Letzten der Fall ist. Diesen befreit man nun durch Pressen zwischen Fliefspapier vom Oel und er kann durch mehrmaliges Wechseln des Papiers völlig weifs erhalten werden. Erhielt man schon bei der ersten Destillation ein Sublimat, so kann man durch nochmaliges Sublimiren im Kohlensäurestrome die Säure am besten reinigen. Das neben dem Sublimat noch erhaltene Oel liefert beim Erkalten meist noch Krystalle. Zu Ende meiner Darstellung der Säure wurde auch versucht, aus denjenigen Oelen, die selbst bei stärkerer Abkühlung keine Krystalle mehr gaben, aber noch eine sehr starke Reaction der Säure zeigten, durch nochmalige Extraction mit Salzlösung und nachher mit Aether die Säure zu gewinnen. Es gab diefs ein sehr günstiges Resultat; ich erhielt sehr schöne Krystalle, die den aus dem zweiten Destillat erhaltenen an Reinheit nicht nachstanden. Die Ausbeute ist durchschnittlich sehr gering. Der Gehalt des rohen Holzessigs an Oxyphänsäure schwankt zwischen 0,1 und 0,2 pC. Es ist die frühere Angabe (diese Annalen LXXXVII, 256) über den Gehalt hiernach zu berichtigen. Der Gehalt einer Flüssigkeit an Oxyphansäure kann nach der Menge Sauerstoff bemessen werden, welche nach Zusatz von Aetzkalilauge während 10 bis 12 Stunden absorbirt wird. 10 Milligrm. Oxyphänsäure absorbirten auf diese Weise 3,7 Cubikcentimeter Sauerstoff von 0° C. und 760 Millim. Barometerstand.

Eine andere, vielleicht bequemere und wahrscheinlich auch vortheilhaftere Methode, die Säure darzustellen, ist die, dafs man den Holzessig, ohne ihn vorher abzudampfen, mit Aether behandelt, der sich nach einiger Zeit abscheidet. Diese

ätherische Lösung wird im Wasserbade destillirt und der Rückstand mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt. Auf diese Weise trennt sich nun das Oel vollkommen von der Salzlösung und kann leicht abgenommen werden. Die Salzlösung wieder mit Aether geschüttelt, giebt an diesen die Säure ab, und nach der Trennung desselben von der Salzlösung und Abdestilliren erhält man eine Flüssigkeit, die beim Erkalten ziemlich reine Krystalle liefert, oder man sublimirt den Rückstand im Kohlensäurestrome, wo man ebenfalls ein sehr reines Product erhält. — Diese Methode hat den Vorzug, dafs man nicht genöthigt ist, den Holzessig abzudampfen, wobei der Flüchtigkeit der Säure halber jedenfalls viel davon verloren geht.

Die sublimirte, sowie die durch Pressen gereinigte Säure hat noch einen penetranten Geruch nach Theeröl, der weder durch Krystallisiren aus Lösungen, noch durch Kohle, noch durch wiederholtes Sublimiren zu entfernen war.

Sie krystallisirt im rhombischen System, die sublimirte Säure erscheint in Blättchen von starkem Glanz; sie schmilzt bei 111°, verdampft schon beim Schmelzpunkte, ihre Dämpfe sind stechend und reizen zum Husten. Sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. In Wasser gelöst ertheilt sie demselben die Eigenschaft, harzige Stoffe und Theerbestandtheile in gröfserer Menge aufzulösen. Die trockene Säure erregt auf der Zunge ein brennendes Gefühl und schmeckt bitterlich adstringirend. Sie röthet Lackmus kaum merklich. Beim Schmelzen färbt sie sich etwas gelblich, wie es scheint unter beginnender Zersetzung. Sie brennt mit hellleuchtender Flamme. Aetzende und kohlensaure Alkalien, auch Kalkwasser (diefs wohl in minderem Grade), bringen dieselbe Wirkung hervor, wie bei Pyrogallussäure, es tritt eine Sauerstoffabsorption ein. Ihre wässerige Lösung reducirt nach einigen Minuten salpetersaure Silberlösung, Gold- und

Platinchlorid werden im Augenblick reducirt. Eisenoxydulsalze verändern die Lösung in keiner Weise; Eisenoxyduloxyd- und Oxydsalze erzeugen eine schön grüne Farbe, die beim Zusatz von ätzenden oder auch kohlensauren Alkalien in eine prächtig violette übergeht; neutralisirt man das Alkali, so erscheint die Flüssigkeit wieder grün. Salpetersäure oxydirt die Säure unter heftiger Entwickelung von Stickoxydgas. Unterchlorigsaurer Kalk erzeugt eine grüne Färbung, die alsbald in schwarz übergeht, unter Entstehung einer Fällung. Saures chromsaures Kali färbt die Lösung braun, ebenso verhält sich essigsaures Kupferoxyd; schwefelsaures Kupferoxyd ist ohne merkliche Wirkung. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein gelblichweifser Niederschlag, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Essigsäure. Ein Fichtenspan mit Salzsäure und der Säurelösung getränkt färbt sich nicht an der Sonne. Schweflige Säure, sowie die zweifach-schwefligsauren Salze haben keine sichtbare Wirkung auf die Säure.

Da nun, wie schon oben erwähnt wurde, die Säure nicht ganz frei von anhängendem Theeröl darzustellen war, so gab auch die Elementaranalyse Resultate, welche eine exacte Formel nicht ausdrücken.

Eine durch Pressen gereinigte und in ein Porcellanschiffchen angeschmolzene Säure wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt und es gaben 0,2575 Grm. 0,1427 Wasser und 0,6482 Kohlensäure, oder 0,0158 Wasserstoff und 0,1767 Kohlenstoff; auf 100 Theile also 5,91 Wasserstoff und 68,62 Kohlenstoff.

68,62	C
5,91	H
25,47	O
100,00.	

Die sublimirte Säure, ebenfalls geschmolzen, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gab von 0,2446 Grm.

0,1320 Wasser und 0,6135 Kohlensäure, oder 0,0146 Wasserstoff und 0,1673 Kohlenstoff; auf 100 Theile 5,96 Wasserstoff und 68,39 Kohlenstoff.

68,39	C
5,96	H
25,65	O
100,00.	

Die ihr nächststehende Formel ist aber $C_{12}H_6O_4$, wonach sich folgende procentische Zusammensetzung berechnet :

65,45	C
5,46	H
29,09	O
100,00.	

Bei meiner Substanz ist der Kohlen- und Wasserstoffgehalt zu grofs, der offenbar von dem anhängenden Kohlenwasserstoff herrührt. Diese Zahlen zeigen auch, dafs die Säure durch Sublimiren nicht wesentlich reiner erhalten wurde, als durch blofses Pressen zwischen Fliefspapier. Um den Kohlenwasserstoff möglichst zu entfernen und eine reine Verbindung der Säure zu erhalten, stellte ich nun das Bleisalz dar, indem ich die wässerige Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd fällte. Ich erhielt so ein gelblichweifses Pulver, das sich während des Trocknens bei steigender Temperatur grünlich färbte, welche Färbung an der Oberfläche intensiver war.

Der Elementaranalyse unterworfen gaben (Nr. I.) 0,5150 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes 0,0735 Wasser oder 0,0081 Wasserstoff und 0,4270 Kohlensäure oder 0,1164 Kohlenstoff. — Der Bleioxydgehalt betrug 70,08 pC.

Bei einer zweiten Analyse (II.) derselben Verbindung gaben 0,3860 Grm. Salz 0,0510 Wasser oder 0,0056 Wasserstoff und 0,3145 Kohlensäure oder 0,0857 Kohlenstoff.

Eine dritte Analyse (III.) des Bleisalzes führte zu folgenden Zahlen. 0,5240 Grm. des bei 115° getrockneten

Salzes gaben 0,0664 Wasser oder 0,0073 Wasserstoff und 0,4255 Kohlensäure oder 0,1160 Kohlenstoff. — Der Gehalt an Bleioxyd betrug hier 71,76 pC.

	I.	II.	III.	berechnet
	bei 100° getrocknet		bei 115°	
C	22,60	22,23	22,13	22,78
H	1,58	1,48	1,39	1,27
PbO	70,08	70,08	71,76	70,89
O	5,74	6,21	4,72	5,06.

Die procentische Zusammensetzung des Bleisalzes entspricht keiner andern Formel als der des oxyphänsauren Bleioxyds $C_{12}H_4O_2$, 2 PbO.

Den Resultaten dieser Untersuchungen zufolge ist wohl kein Zweifel, dafs diese Säure sowohl ihrer Zusammensetzung als auch ihren Reactionen nach dieselbe ist, die früher als Oxyphänsäure (Phänsäure, Brenzmoringerbsäure, Wagner, Brenzcatechin, Reinsch und Zwenger) beschrieben wurde.

Was den Zusammenhang dieser Verbindung mit den Producten der trockenen Destillation des Holzes betrifft, so ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie aus Carbolsäure entstanden, deren Vorhandensein im Holztheeröle von 180° Siedepunkt dadurch nachgewiesen wurde, dafs das Theeröl mit Aetzkalilösung behandelt, die kalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, Carbolsäure abschied, die mit Eisenchlorid die bekannte Reaction lieferte und mit Salpetersäure eine Verbindung gab, die sich durch die Reactionen als Trinitrocarbolsäure (Pikrinsalpetersäure) herausstellte. Direct aus Carbolsäure durch Oxydation Oxyphänsäure darzustellen, gelang noch nicht, ich behalte mir aber vor, hierüber noch Versuche anzustellen. Obwohl der Uebergang der Carbolsäure in Oxyphänsäure also nicht factisch nachgewiesen ist, so scheint es doch wahrscheinlich, dafs die Entstehung ler Oxyphänsäure sowohl bei der Bildung aus Moringerb-

säure, Ammoniakgummi und Catechu, als auch aus Holz mit der Bildung der Carbolsäure zusammenhängt und jene durch diese bedingt wird, da sich auch unter den Destillationsproducten der Moringerbsäure, des Ammoniakgummis und Catechus immer Carbolsäure findet.

Die Oxyphänsäure ist ein steter Begleiter der Producte der trockenen Destillation des Holzes. Sämmtliche Theeröle, von was immer für einem Siedepunkt, geben mit Wasser geschüttelt, nach Zusatz von Eisenchlorid, die oben beschriebene intensive Reaction. Sie ist defshalb auch in dem Theerwasser, der Aqua Binelli der Officinen, enthalten.

Der Steinkohlentheer enthält keine Oxyphänsäure; diese wird wahrscheinlich durch die Wirkung des Ammoniaks zerstört.

Analyse des Wassers aus einem vulkanischem See auf Neu-Seeland;

von *Carl* Graf *du Ponteil.*

Dem Herrn Professor Dr. v. Liebig wurde ein Fläschchen Wasser übersendet, das aus einem kochenden See von Herrn E. Blake auf Neu-Seeland genommen war, unter folgender Etiquette:

„Acid as taken from a boiling lake on the volcanic Island of „White Island“ Bay of Plenty, new Zealand“.

E. Blake.

Die ganze Quantität der Flüssigkeit betrug circa 62 Grm., von denen der vierte Theil zur qualitativen, das Uebrige zur quantitativen Analyse verwendet wurde.

Diese Flüssigkeit reagirt sehr sauer, ist gelb gefärbt, ganz klar und hat ein spec. Gewicht von 1,0826.

Die qualitative Analyse wurde nach den gewöhnlichen Regeln vorgenommen und ergab folgende Bestandtheile :

Basen :	*Säuren* oder sie vertretende Elemente :
Kali	Chlor
Natron	Schwefelsäure
Kalk	Phosphorsäure
Magnesia	Borsäure
Eisenoxyd	Kieselsäure.
Manganoxydul	
Thonerde.	

Von diesen sind Manganoxydul und Borsäure in so geringer Menge vorhanden, dafs ihre quantitative Bestimmung unmöglich war; Mangan war jedoch deutlich auf Platinblech mit kohlensaurem Natron und Salpeter, und Borsäure durch die Reaction mit Curcumapapier, so wie durch den grünen Saum der Flamme bei Behandlung der Flüssigkeit mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure zu erkennen.

Jod, Brom, Lithion, Salpetersäure u. s. w. waren in der zu Gebote stehenden Flüssigkeit nicht nachzuweisen.

Nach den quantitativen Verhältnissen der Säuren und Basen geordnet sind in der Flüssigkeit enthalten :

Schwefelsaures Kali
Schwefelsaures Natron
Schwefelsaurer Kalk
Schwefelsaure Bittererde
Schwefelsaure Thonerde
Chlormagnesium
Eisenchlorid
Phosphorsäure
Salzsäure
Kieselsäure, nebst Spuren von Mangan und Borsäure.

Quantitative Analyse.

Der Wassergehalt dieser Flüssigkeit wurde in *der* Weise ermittelt, dafs eine gewogene Menge derselben mit einer gewogenen Menge reinem, trockenem, kohlensaurem Kali in einer tarirten Platinschale zur Trockne abgedampft wurde. Der Rückstand wurde im Luftbade so lange getrocknet, bis sein Gewicht constant blieb. Aus einer abgewogenen Menge dieses Rückstandes wurde im Kohlensäureapparat mittelst Salpetersäure das im ganzen Rückstande noch befindliche kohlensaure Kali ermittelt und daraus die Menge der beim Eindampfen entwichenen Kohlensäure berechnet. Diefs gab zugleich die Menge der in der Flüssigkeit befindlichen freien Säure, welche nun an Kalium oder Kali gebunden ist, zu ermitteln. Auf diese Weise wurde gefunden, wie viel von dem ursprünglich zugesetzten kohlensauren Kali im ganzen Rückstande, und in welcher Form dasselbe (ob als kohlensaures Kali, Kalium oder Kali) vorhanden ist. Dieses von dem Gewicht des Gesammtrückstandes abgezogen, gab das Gewicht sämmtlicher, mit Ausnahme von Wasser in der gewogenen Menge der Flüssigkeit befindlicher Bestandtheile. Diese Zahl von der gewogenen Menge der zu diesem Versuche angewandten Flüssigkeit abgezogen, ergab den Wassergehalt.

Es ergaben sich nach Procenten folgende Zahlen :

84,268925 Wasser
15,731075 übrige Bestandtheile.

Die zur Bestimmung der Kohlensäure angewendeten Menge des Rückstandes wurde wieder mit dem andern Theile des Rückstandes vereinigt, zur Verbindung der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne abgedampft, in Wasser gelöst und diese Flüssigkeit zur Bestimmung von Eisen, Thonerde, Kalk, Bittererde und Phosphorsäure verwendet.

Das *Eisen* wurde aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit kochend mit essigsaurem Natron als

basisch-phosphorsaures Eisenoxyd gefällt, dieses in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak und Schwefelammonium zerlegt, einige Zeit digerirt, dann filtrirt. Das Schwefeleisen wurde wieder in Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Kali gekocht und das Eisen als Eisenoxyd gewogen; im Filtrat fand sich eine unwägbare Menge Thonerde.

Die *Phosphorsäure* wurde aus dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate nach Versetzen mit Ammoniak und Salmiak durch schwefelsaure Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen, und daraus die Phosphorsäure berechnet.

Die *Thonerde* wurde aus dem Filtrate nach Ausfällung des Eisens und der Phosphorsäure, nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak kochend gefällt und heifs bei Luftabschlufs filtrirt. Die Thonerde wurde auf dem Filter in Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Kali gekocht, heifs filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und daraus mit Ammoniak nochmals gefällt, filtrirt und als Thonerde gewogen. Der in Kali unlöslich gebliebene Niederschlag von Magnesia wurde auf dem Filter in Salzsäure gelöst und zum ersten Filtrate gebracht.

Der *Kalk* wurde aus dem Filtrat nach Ausfällung der Thonerde durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak als oxalsaurer Kalk gefällt, filtrirt, getrocknet, schwach geglüht unter Zusatz eines kleinen Stückchens kohlensauren Ammoniaks und als kohlensaurer Kalk gewogen.

Aus dem Filtrate wurde alsdann die *Bittererde* durch Ammoniak und phosphorsaures Natron als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak gefällt, filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Das *Chlor* wurde aus zwei gewogenen Mengen der Flüssigkeit nach Versetzen mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber gefällt und als solches

geschmolzen und gewogen. Beide Versuche lieferten ein fast gleiches Resultat.

Die *Schwefelsäure* wurde wieder aus zwei gewogenen Mengen der Flüssigkeit nach Versetzen mit Salzsäure kochend mit Chlorbaryum gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Beide Resultate waren fast ganz gleich.

Eine gröfsere gewogene Menge der Flüssigkeit wurde zur Bestimmung der Kieselsäure und der Alkalien verwendet.

Die Flüssigkeit wurde unter Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser aufgenommen, wobei die *Kieselsäure* ungelöst blieb. Sie wurde abfiltrirt, geglüht und gewogen.

Zur *Alkalienbestimmung* wurde das Filtrat mit Aetzbaryt bis zur starken alkalischen Reaction versetzt, erwärmt und einige Zeit stehen gelassen, dann filtrirt und aus dem Filtrat der Baryt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt und das Filtrat unter Zusatz von etwas Salzsäure in einer tarirten Platinschale zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde geglüht und nach Vertreibung des Salmiaks gewogen. Das Gewicht gab die Menge der Chloralkalien. Diese wurden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid in einer Porcellanschale zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde mit einer Mischung von Alkohol und Aether aufgenommen, wobei das Kaliumplatinchlorid ungelöst blieb. Es wurde abfiltrirt, getrocknet und gewogen, und daraus das Kali als Chlorkalium bestimmt. Dieses von der Menge der Chloralkalien abgezogen gab die Menge des Chlornatriums resp. Natrons.

Nach diesem Verfahren ergab die quantitative Analyse folgende Zahlen nach Procenten :

Chlor	11,9602
Schwefelsäure . .	1,3145
Kielselsäure . . .	0,0052
Phosphorsäure . .	0,2268
Kali	0,1134
Natron	0,1611
Kalk	0,5103
Bittererde . . .	0,0908
Thonerde . . .	0,1993
Eisenoxyd . . .	1,3572
Mangan . . .	Spur
Borsäure . . .	Spur
Organische Materie	keine.

Nach den quantitativen Verhältnissen der Basen und Säuren geordnet in 100 Theilen :

Schwefelsaurer Kalk	1,2393
Schwefelsaure Thonerde	0,3546
Schwefelsaure Bittererde . . .	0,1894
Schwefelsaures Kali	0,2095
Schwefelsaures Natron	0,3689
Chlormagnesium	0,0657
Eisenchlorid	2,7567
Mangan	Spur
Phosphorsäure	0,2268
Salzsäure	10,389
Borsäure	Spur
Kieselsäure	0,0052
Summe der Bestandtheile	15,8051
Directe Bestimmung . .	15,731075.

Vorläufige Notiz über die Zersetzungen der Platindoppelsalze der organischen Basen;

von *Th. Anderson.*

In dem Folgenden will ich nur einige vorläufige Mittheilungen über eine Untersuchung machen, die mich vor einiger Zeit beschäftigt hat und welche, obgleich noch nicht ganz abgeschlossen, doch hinreichend weit vorgeschritten ist, um die Ergebnisse im Allgemeinen deutlich zu zeigen; bei der Ausdehnung des betreffenden Gegenstandes dürfte noch längere Zeit nöthig sein, um die Resultate nach allen einzelnen Richtungen hin festzustellen.

Es ist seit mehreren Jahren bekannt, dafs die Platindoppelsalze der organischen Basen bei dem Kochen mit überschüssigem Platinchlorid zersetzt werden; bei dem Narcotin, der einzigen Base, welche in dieser Beziehung genauer untersucht wurde, ist die Einwirkung ein wahrer Oxydationsprocefs, sofern die dabei sich ergebenden Resultate ganz ähnliche sind, wie die bei Behandlung der Base mit Manganhyperoxyd oder Salpetersäure zu erhaltenden. Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf die reinen Platindoppelsalze, welche eine ganz andere Einwirkung erleiden, deren Art wesentlich von der Stabilität der Base abhängig ist. Da ich bemerkt hatte, dafs die Zersetzung in bestimmterer Weise auftritt, wenn man die weniger leicht zersetzbaren Basen anwendet, und da diese einfacheren Resultate den Schlüssel für die complicirteren Zersetzungen abgeben, die in anderen Fällen auftreten, so richtete ich meine Aufmerksamkeit bisher vorzugsweise auf Pyridin und Picolin, welche Basen durch ihre Beständigkeit und namentlich durch die Hartnäckigkeit, mit welcher sie der Einwirkung von Oxydationsmitteln widerstehen, so ausgezeichnet sind.

Wird das von überschüssigem Platinchlorid sorgfältig befreite Platindoppelsalz des Pyridins in heifsem Wasser gelöst und die Lösung einige Stunden lang im Sieden erhalten, so beginnt die Ausscheidung eines schönen schwefelgelben krystallinischen Pulvers. Nach fünf- bis sechstägigem ununterbrochenem Sieden ist die ganze Menge des Platindoppelsalzes in die neue Substanz umgewandelt; wenn aber das Pulver abfiltrirt wird, ehe die Umwandlung vollständig eingetreten war, so scheidet die Flüssigkeit beim Abkühlen einen Niederschlag von schönen goldgelben Blättchen aus, welche dem Jodblei ähnlich sehen.

Das gelbe Pulver ist unlöslich in Wasser und in Säuren, und wird durch Kali in der Kälte nur langsam, rascher beim Sieden, unter Freiwerden von Pyridin zersetzt. Es ist das Salz einer dem Platinamin analogen Base, welche ich als *Platinopyridin* bezeichne. Die Analyse ergab :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	24,30	24,12	C_{10}	60
Wasserstoff	2,14	2,01	H_5	5
Stickstoff	—	5,65	N	14
Chlor	28,56	28,54	Cl_2	71
Platin	39,60	39,68	Pt	98,7
		100,00		248,7.

Diese Substanz ist somit das zweifach-salzsaure Salz von Platinopyridin, mit der Formel $C_{10}H_3PtN + 2\,HCl$, und die Zersetzung, bei welcher sie sich bildet, besteht einfach in dem Austreten von 1 Aeq. Chlorwasserstoff, entsprechend der Gleichung :

$$C_{10}H_5N,\ HCl,\ PtCl_2 = C_{10}H_3PtN + 2\,HCl + HCl.$$

Dieses Aequivalent Chlorwasserstoff tritt nur äufserst langsam aus, aber die Zersetzung läfst sich sehr befördern durch Zusatz einer zur Sättigung dieser Menge Chlorwasserstoff hinreichenden Menge Pyridin, von welchem letzteren

indefs ein Ueberschufs sorgfältig zu vermeiden ist, da sonst eine andere, unten zu besprechende, Zersetzung eintritt.

Das Platinopyridin kann aus dem zweifach-salzsauren Salz nicht durch Alkalien abgeschieden werden, aber bei dem Kochen dieses Salzes mit Silbersalzen werden die entsprechenden Salze dieser neuen Base erhalten. Diese Zersetzung geht indefs nur sehr langsam vor sich, und es finden dabei gewisse Veränderungen statt, für welche ich jetzt noch nicht genügende Erklärungen geben kann. Wird das zweifach-salzsaure Salz mit 2 Aeq. schwefelsauren Silbers gekocht, so verliert es allmälig seine Farbe und die entstehende gelbe Lösung enthält schwefelsaures Platinopyridin, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Abdampfen zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Es ergaben sich bedeutende Schwierigkeiten, die Salze des Platinopyridins in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, und nur das chromsaure Salz ergab befriedigende Resultate; letzteres Salz wird erhalten durch Zusatz von zweifach-chromsaurem Kali zu dem schwefelsauren Salz, wo es sich als ein schöner orangerother Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_{8}PtN$, HO, CrO_3 abscheidet.

Wird das zweifach-salzsaure Platinopyridin mit 2 Aequivalenten schwefelsauren oder salpetersauren Silbers während kürzerer Zeit gekocht, als für vollständige Zersetzung erforderlich ist, und das Chlorsilber auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit Ammoniak behandelt, so bleibt eine gelbe krystallinische Substanz, gewöhnlich nur in geringer Menge, ungelöst. Diese Substanz ist unlöslich oder fast unlöslich in Wasser, löst sich aber in siedender Salpetersäure, und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in schönen glänzenden Tafeln aus. Sie enthält Chlor, aber es ist mir noch nicht gelungen, ihre Constitution festzustellen.

Die goldgelben Blättchen, welche sich bilden, wenn das Sieden der Lösung des Pyridin-Platindoppelsalzes vor der vollständigen Umwandlung des letzteren zu Platinopyridin unterbrochen wurde, haben eine sehr sonderbare Zusammensetzung. Die Analyse ergab dafür :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	22,70	23,47	C_{20}	120
Wasserstoff	2,30	2,06	H_{11}	11
Stickstoff	—	5,26	N_2	28
Chlor	32,75	33,24	Cl_5	177,5
Platin	36,61	36,97	Pt_2	197,4
		100,00		533,9

und die Formel wäre hiernach :

$$C_{10}H_5N, HCl, PtCl_2 + C_{10}H_5PtN, 2 HCl,$$

wonach es eine Doppelverbindung, bestehend aus dem ursprünglichen Platindoppelsalz und zweifach-salzsaurem Platinopyridin, wäre. Ich will fürs Erste auf die Discussion dieses Resultats noch nicht eingehen.

Wird das Platindoppelsalz des Pyridins mit einem *Ueberschufs* von Pyridin gekocht, so nimmt die Flüssigkeit eine sehr dunkle Färbung an, und nach dem Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbad und Zusatz von Wasser zu dem Rückstand wird eine dunkle Lösung erhalten, während ein krystallinischer Rückstand bleibt, der sich nur wenig in Wasser, etwas reichlicher in siedendem Alkohol löst, und aus dieser Lösung bei dem Abkühlen derselben in kleinen nadelförmigen Krystallen abscheidet. Für seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	28,31	28,14	C_{10}	60
Wasserstoff	2,48	2,34	H_5	5
Stickstoff	—	6,58	N	14
Chlor	16,69	16,65	Cl	35,5
Platin	45,83	46,29	Pt	98,7
		100,00		213,2.

Diese Resultate stehen in Einklang mit der Formel $C_{10}H_4PtN + HCl$, welche die des salzsauren Platosopyridins, entsprechend dem salzsauren Platosamin, wäre. Durch Einwirkung von salpetersaurem und von schwefelsaurem Silber werden die Salze dieser Säuren erhalten.

Das Platindoppelsalz des Picolins zersetzt sich nur äufserst langsam; doch bildet sich nach acht- bis zehntägigem Sieden daraus Platinopicolin. Wird etwas Picolin zu der Lösung gesetzt, so tritt die Umwandlung schon nach einigen Stunden vollständig ein. Das zweifach-salzsaure Salz ist unlöslich in Wasser, und die Doppelverbindung, welche diese Substanz zusammen mit dem ursprünglichen Salze enthält und die Formel

$$C_{12}H_7N, HCl, PtCl_2 + C_{12}H_5PtN, 2 HCl$$

hat, krystallisirt in Körnern und ist weit weniger löslich als die entsprechende Pyridinverbindung. Ich werde die Eigenschaften dieser Verbindungen später ausführlich beschreiben.

Das Platindoppelsalz des Aethylopyridins wird beim Kochen nur langsam zersetzt, aber manchmal scheidet sich dabei eine Substanz ab, deren Analyse bis jetzt keine übereinstimmenden Resultate ergab. Eine geringe Menge Pyridin scheint die Zersetzung zu befördern, aber die bemerkenswertheste Einwirkung wird durch Zusatz von Ammoniak hervorgebracht. Die Lösung wird in diesem Fall durch Kochen während weniger Minuten vollkommen entfärbt, und giebt dann auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak einen weifsen Niederschlag. Die so erhaltene Substanz ist nur wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Der Analyse zufolge ist sie das kohlensaure Salz aus Raewski's Reihe von Salzen, das anderthalbfach-salzkohlensaure Diplatinamin. Die Einwirkung von Ammoniak erklärt sich leicht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_9N, HCl + PtCl_2 + 3 NH_3 = N_2H_4Pt, HCl + C_{14}H_9N, HCl + NH_4Cl.$$

Das Salz N_2H_4Pt, HCl wurde aus der Flüssigkeit abgeschieden und untersucht; es scheint identisch zu sein mit der Substanz, welche Gerhardt *) durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumplatinchlorid erhielt.

Bezüglich der Einzelnheiten dieser und anderer Zersetzungen behalte ich mir spätere Mittheilungen vor; für jetzt begnüge ich mich mit der Angabe, dafs die meisten der von mir untersuchten Platindoppelsalze bei hinlänglich lange fortgesetztem Kochen zersetzt werden, wenn auch einige unter ihnen sehr beständig sind.

Das Platindoppelsalz des Aethylamins wird beim Kochen für sich kaum verändert, aber bei Gegenwart eines Ueberschusses der Basis bildet sich eine Substanz in Form manchmal gelber und manchmal purpurfarbiger Krystalle, die bei 100° gelb werden. Dieselbe scheint das salzsaure Salz des Platosäthylamins zu sein.

Das Platindoppelsalz des Anilins wird sehr leicht zersetzt, aber es scheint nicht, dafs sich dabei scharf bestimmte Producte bilden.

Das Platindoppelsalz des Narcotins löst sich in einer grofsen Menge heifsen Wassers; die Lösung bleibt beim Kochen zuerst unverändert, nimmt aber nach einigen Stunden eine braune Färbung an, und wenn dann das Kochen noch einige Minuten länger fortgesetzt wird, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, welcher den ganzen Gehalt an Platin nebst etwas organischer Substanz enthält. Die filtrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, welcher dem Narcotin ähnlich ist; ich habe jedoch nicht ermittelt, ob er mit dieser Base identisch oder ein Zersetzungsproduct ist.

***) Diese Annalen LXXIII, 223.**

Das Platindoppelsalz des Brucins löst sich nur wenig, aber beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines schwarzen Pulvers; die filtrirte Flüssigkeit ist roth, und beim Abkühlen derselben scheidet sich ein gelbes Platinsalz aus. Möglicherweise ist dieses jedoch nur ein Theil des ursprünglich angewendeten Doppelsalzes, denn ich filtrirte die Lösung, sobald der ungelöste Theil schwarz geworden war.

Ich will noch nicht auf die Schlufsfolgerungen eingehen, welche aus diesen Resultaten gezogen werden können, und nur bemerken, dafs die Ansichten, die man jetzt über die Constitution der Basen hat, wohl dadurch etwas abgeändert werden. In dem dritten Theil meiner Untersuchung über die Producte der trockenen Destillation thierischer Substanzen habe ich gezeigt, dafs Pyridin und Picolin durch Aufnahme Eines Atoms eines Alkoholradicals zu fixen Basen werden, so dafs sie, der gewöhnlich angenommenen Vorstellungsweise nach, Nitrylbasen sind, in welchen der ganze Wasserstoffgehalt des Ammoniaks durch drei verschiedene Radicale ersetzt ist. Die Bildung der Platinbasen zeigt jedoch, dafs sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten, so dafs entweder die Bildung einer fixen Base bei Aufnahme Eines Aequivalents eines Radicals nicht beweist, dafs die untersuchten Basen Nitrylbasen sind, oder dafs die angenommene Ansicht über die Constitution der Platinbasen abgeändert werden mufs.

Es ist klar, dafs wir für jetzt eine Erklärung dieser scheinbar anomalen Resultate nicht versuchen können. Ich bin indessen mit der Untersuchung der Zersetzungen beschäftigt, welche die Platindoppelsalze von Imid- und Nitrylbasen mit bekannten Radicalen erleiden, und ich denke, dafs damit die richtige Erklärung jener Resultate angebahnt wird.

Analysen von Mineralien des Grofsherzogthums Baden;

mitgetheilt von Prof. *Weltzien.*

(Fortsetzung). *)

---

4) Analyse des Bohnerzes vom Thurmberge bei Durlach; von C. Stamm.

Dasselbe tritt in Form loser, innen schmutzigbrauner, aufsen mit einer glänzend schwarzen Oxydschicht überzogener Körner von Erbsengröfse und darüber auf; es findet sich, eingehüllt in einer Lettenlage, in den Klüften des Muschelkalkdolomites, welcher auf dem Gipfel des Thurmberges bei Durlach ansteht und den letzten Ausläufer des Muschelkalkzuges vom nördlichen Schwarzwald nach dem Rheinthal zu bildet.

Diesem Vorkommen analog kommen Bohnerze noch an vielen Orten Badens und Würtembergs als Spaltausfüllung oder secundäre Bildung auf Kalksteinen der Muschelkalk- und Juraformation vor, so z. B. in Kandern, Wiefsloch, Möfskirch u. s. w., und zwar gehören die Durlacher Bohnerze wahrscheinlich der Diluvialformation an, während die Ablagerung anderer, so der Bohnerze von Möfskirch und von Frohnstetten auf der Alp (Würtemberg), nach ihren organischen Einschlüssen unzweifelhaft während verschiedener Perioden der Tertiärformation statt fand.

Neben einer für derartige Absätze ziemlich beträchtlichen Menge von Manganoxyd zeichnet sich das Durlacher Bohnerz noch durch einen Gehalt von Kobalt, Nickel und Zink, welche drei Metalle ich zusammen bestimmte, aus. Das Auftreten des Kobalts und Nickels in solchen Bildungen ist jedoch keines-

---

*) Vgl. diese Annalen XCI, 229.

wegs eine vereinzelte Thatsache, sondern Henry machte schon auf das Vorkommen dieser beiden Metalle in Quellabsätzen aufmerksam *), ebenso wurden sie als Vertreter des Manganoxyds in den Braunsteinen (Psilomelanen) der Diluvialperiode, welche in Nassau und Oberhessen so mächtige Lager auf den Uebergangsdolomiten bilden, nachgewiesen.

Die Mittelwerthe mehrerer Analysen, auf 100 gerechnet, ergaben :

SiO^3	48,1	pC.
Al^2O^3	11,0	"
Fe^2O^3	19,4	"
Mn^2O^3	8,2	"
CaO,NiO,ZnO	1,6	"
CaO	2,4	"
MgO	0,2	"
HO	9,1	"
	100,0	

5) Ueber das Kupferwismutherz von Wittichen; von E. Tobler.

In Bd. XCI, S. 232 dieser Annalen wurde eine Analyse des Kupferwismutherzes von Wittichen, welche von dem früheren Assistenten des Laboratoriums, Herrn Schenk, ausgeführt worden war, mitgetheilt.

Nach dieser war für dasselbe die Formel :

$$2\ \acute{Gu} + \dddot{Bi}$$

aufgestellt worden. R. Schneider hat fast gleichzeitig dieses Mineral der Analyse unterworfen **) und betrachtet dasselbe, da er bei der Untersuchung eine Beimengung von metallischem Wismuth fand, als eine Verbindung von 3 Mol.

*) Journ. f. prakt. Chemie LXII, 29.

**) Pogg. Annalen XCIII, 305.

Halbschwefelkupfer mit 1 Mol. Schwefelwismuth (nach der von v. Kobell mit Zugrundelegung der Analyse von Klaproth aufgestellten Formel), mit eingemengten wechselnden Quantitäten von Wismuth :

$$3\,\overline{\mathrm{C}}\mathrm{u}' + \mathrm{Bi}''' + x\,\mathrm{Bi}.$$

Ferner theilt R. Schneider das verschiedene Verhalten des Minerals gegen Chlorwasserstoffsäure mit, je nachdem die atmosphärische Luft Zutritt hat oder nicht; endlich beschreibt er auch die Einwirkung von metallischem Wismuth auf eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure.

Dafs das Mineral vielfach mit Gediegen-Wismuth durchwachsen vorkommt, ist richtig, Herr Schenk hatte aber grofse Sorgfalt auf die Sonderung des zur Analyse bestimmten Materials verwendet. Allerdings ist es aber wahr, dafs die gefundene Menge von Wismuth über 2½ pC. mehr betrug als die aufgestellte Formel verlangt, ferner auch, dafs die Analyse zu wenig Schwefel ergeben hatte.

Da noch eine geringe Menge des von Herrn Schenk analysirten Minerals vorhanden war, so übertrug Herr Professor Weltzien mir die nochmalige Untersuchung desselben. Die Resultate derselben theile ich in Folgendem mit.

Die von R. Schneider angegebene Zersetzbarkeit des Minerals durch kochende Chlorwasserstoffsäure ist nicht ohne Interesse, indem derartige, aus mehreren Schwefelmetallen bestehende Mineralien in der Regel nicht auf Chlorwasserstoffsäure einwirken. Bekanntlich wird der Kupferglanz ($\overline{\mathrm{C}}\mathrm{u}'$) als der eine Bestandtheil des Kupferwismutherzes von concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Siedhitze, obgleich nur schwierig, zersetzt; über das Verhalten des zweiten Bestandtheils des Kupferwismutherzes, des Schwefelwismuths, gegen Chlorwasserstoffsäure, und zwar sowohl des von Werther dargestellten Doppelt-Schwefelwismuths*) (BiS^2), als auch des

*) Journ. f. pract. Chemie Bd. XXVII, 65.

Wismuthglanzes (BiS^3) konnte ich keine Angaben finden. Wenn nämlich die eine dieser Schwefelungsstufen auf Chlorwasserstoffsäure einwirkte, die andere nicht, so könnte ein derartiges Verhalten vielleicht über die Zusammensetzung der vorhandenen Schwefelungsstufen des Wismuths Aufschlufs geben.

Bekanntlich hat Berzelius in dem Kupferwismuth von Wittichen Einfach- und nicht Dreifach-Schwefelwismuth angenommen *), und auch in den Formeln des Tellurwismuths findet sich diese Schwefelungsstufe aufgeführt.

Es zeigte sich aber, dafs sowohl das durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelwismuth, wie auch der natürlich vorkommende Wismuthglanz und das Zweifach-Schwefelwismuth, welches ich nach der Vorschrift von Werther dargestellt hatte, durch Chlorwasserstoffsäure in der Siedhitze zersetzt werden.

Zur Analyse wurde die Zersetzbarkeit des Kupferwismuths durch Chlorwasserstoffsäure benutzt. Das gut ausgelesene, fein gepulverte Mineral wurde in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen; derselbe war mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes mit zwei Glasröhren versehen, von denen die eine mit einer Kohlensäure-Entwickelungsflasche in Verbindung stand, die andere mit zwei Kölbchen, welche zur Hälfte mit einer Lösung von Kupferchlorid gefüllt waren. Hierauf wurde der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt, wobei fortwährend ein langsamer Strom von Kohlensäure unterhalten wurde. Das durch die Zersetzung entwickelte Schwefelwasserstoffgas bewirkte in dem ersten vorgeschlagenen Kölbchen eine Fällung von Schwefelkupfer. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs war hier so vollkommen, dafs in dem zweiten Kölbchen auch keine Spur einer

*) **Berzelius, Anwendung des Löthrohrs, 3. Aufl., 1837, S. 148.**

Bildung von Schwefelkupfer bemerkt wurde. Sobald die Zersetzung beendet war, wurde das gefällte Schwefelkupfer abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser rasch ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf Schwefelsäure geprüft, indem möglicherweise beim Auswaschen eine geringe Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd sich hätte bilden können. Um diese Prüfung vornehmen zu können, war eine Lösung von Kupferchlorid statt einer von Kupfervitriol vorgeschlagen worden. Das erhaltene Schwefelkupfer wurde durch Salpetersäure oxydirt und die entstandene Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefällt.

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand enthielt noch Wismuth, Kupfer, Eisen und Schwefel, also dieselben Bestandtheile wie der aufgeschlossene Theil, aber in relativ verschiedenen Mengen. R. Schneider erhielt hierbei einen Rückstand von Wismuth, welcher sich fast völlig frei von Kupfer zeigte (l. c. S. 313). Die Angabe von R. Schneider, dafs sich der Rückstand beim Erhitzen an der Luft vollkommen löse, fand ich bestätigt.

Bei Anwendung von 1,790 Grm. Mineral (nach Abzug der Gangart) wurden in dem in Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossenen Theile gefunden :

BaO,SO^3	2,088,	entsprechend	S	= 0,286
BiO^3	0,981,	"	Bi	= 0,879
CuO	0,688,	"	Cu	= 0,549
Fe^2O^3	0,042,	"	Fe	= 0,029

In dem in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Theil fanden sich :

BaO,SO^3	0,165,	entsprechend	S	= 0,0236
BiO^3	0,011,	"	Bi	= 0,0096
CuO	0,019,	"	Cu	= 0,0154
Fe^2O^3	0,033,	"	Fe	= 0,0227

Somit in Procenten :

	Im löslichen Theil :	im unlösl. Theil :	Zusammen :
Bi	49,12	0,53	49,65
Cu	30,70	0,86	31,56
Fe	1,64	1,27	2,91
S	16,00	1,26	17,26
	97,46	3,96	101,38

Bei einer zweiten Analyse des in Chlorwasserstoffsäure löslichen Theils, bei welcher aber die Schwefelbestimmung verloren ging, wurde bei Anwendung von 0,705 Grm. Mineral (ebenfalls nach Abzug der Gangart) erhalten :

BiO^3	0,383 Grm.,	entsprechend	Bi = 0,343	=	48,68 pC.
CuO	0,257 „	„	Cu = 0,205	=	29,15 „
Fe^2O^3	0,024 „	„	Fe = 0,017	=	2,38 „
					80,21 pC.

Würde man hier ebenfalls 16,00 pC. Schwefel hinzurechnen, so ergäbe sich bei der Vergleichung mit der ersten Analyse des in Chlorwasserstoffsäure aufschliefsbaren Theils nur eine Differenz von 1,25 pC.

Diese Analysen ergeben nun offenbar das Verhältnifs von Kupfer zu Wismuth den Aequivalenten nach wie 4 : 1. Würde daher Halb-Schwefelkupfer und Dreifach-Schwefelwismuth angenommen, so könnte die Formel des Minerals wohl nur :

$$2 \acute{\mathrm{C}}\mathrm{u} + \dddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}$$

sein; allerdings ist aber die in sämmtlichen Analysen gefundene Schwefelmenge immer zu gering.

Die gefundenen Resultate stimmen mit den von R. Schneider erlangten nicht überein, denn abgesehen davon, dafs nur der kleinste, in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Theil aus Wismuth bestand, betrug die ganze unlöslich zurückgebliebene Menge nur 3,96 pC. R. Schneider hatte (l. c. S. 313) 15,98 pC. metallisches Wismuth gefunden. Diefs ist

wohl ein Beweis, dafs sein zur Untersuchung angewandtes Mineral sehr viel Gediegen-Wismuth eingesprengt enthielt.

Ueber die Zersetzbarkeit der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure durch metallisches Wismuth in der Siedhitze bestehen widersprechende Angaben; so behauptet L. Gmelin*), es werde kein Wasserstoffgas entwickelt; dagegen ist in dem Lehrbuch von Graham-Otto**) angegeben, dafs sich das Wismuth schwierig in siedender Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unter Deplacirung des Wasserstoffs löse. Regnault***) bemerkt, dafs concentrirte Chlorwasserstoffsäure das metallische Wismuth nur schwer angreife.

Wenn das letztere richtig wäre, so wäre es nicht abzusehen, warum beim Behandeln von Wismuth mit siedender Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kupferchlorür nicht auch Wismuth in Lösung gehen sollte. Sehr sorgfältige, von mir angestellte, zahlreiche Versuche zeigten, dafs die Chlorwasserstoffsäure von metallischem Wismuth bei Abhaltung der atmosphärischen Luft nicht zersetzt wird, indem kein Wasserstoff frei wurde; nichts desto weniger bildete sich immer etwas Wismuthchlorid, wohl daher rührend, dafs es mir nicht gelang, geringe Spuren von atmosphärischer Luft ganz zu entfernen, welche wohl dem Metallpulver adhärirten. Die Angaben von R. Schneider über das Verhalten von metallischem Wismuth gegen Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kupferchlorür und Chlorid fand ich demnach vollkommen bestätigt.

Bei den von Herrn Schenk angestellten Berechnungen war das Eisen, unter der Voraussetzung, dafs es von eingesprengtem Kupferkies herstammt, weggelassen worden, und zwar wurde aus der erhaltenen Eisenmenge die zur Bildung

*) L. Gmelin, Handb. d. Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 848.
**) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 1141.
***) Regnault, Cours élémentaire de Chimie, 4. édition. T. III, p. 234.

von Kupferkies nothwendige Menge von Kupfer und Schwefel berechnet und in diesen Quantitäten von den in der Analyse gefundenen abgezogen. R. Schneider fand in dem von ihm untersuchten Mineral nur 1 pC. Eisen und Kobalt und hält es für unzweifelhaft, dafs das Eisen von einer Beimengung von Kupferkies herrühre, auch brachte er die gefundenen Eisen- und Kobaltmengen als Kupferkies und Kobaltkies (dieses nach der Formel : CoS angenommen; die gewöhnlich adoptirten sind aber : Co^2S^3 und Co^3S^4) in Abzug. Ich konnte nur eine ganz geringe Spur von Kobalt entdecken. Das von mir zur Analyse verwendete Material hatte ich sorgfältig unter der Loupe ausgesucht und nirgends konnte ich eingesprengten Kupferkies erkennen. Auch zeigen die von Herrn Schenk und mir angestellten Analysen eine grofse Uebereinstimmung der gefundenen Eisenmengen. Herr Schenk fand 2,54 pC., meine erste Analyse ergab 2,91 pC., meine zweite 2,38 pC. Fe.

Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs sich das Eisen als Einfach-Schwefeleisen findet und das Halb-Schwefelkupfer zum Theil substituirt, wie ja auch eine derartige Vertretung z. B. in den Fahlerzen angenommen wird.

Da der in Chlorwasserstoffsäure unaufgeschlossene Theil dieselben Körper enthält, wie der lösliche, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs die Lösung des Minerals durch Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig ist; es beziehen sich daher die folgenden Berechnungen auf die Gesammtmenge der in dem ganzen Mineral gefundenen Substanzen. Rechnet man für die in meiner ersten Analyse gefundenen Gesammtmengen von Metallen die nothwendigen Quantitäten von Schwefel, so ist diese bei der Annahme, dafs das Wismuth sich als Trisulfid im Mineral befände, um 4 pC. höher als gefunden wurde, denn

2,91	Fe	brauchen zur Bildung von	FeS	2,66 S
31,56	Cu	„ „ „ „	Cu^2S	7,96 S
49,65	Bi	„ „ „ „	BiS^3	11,40 S
				21,02 S.

Dagegen stimmen die erhaltenen Zahlen ganz gut, wenn man das Wismuth als Bisulfid im Mineral annimmt; 49,65 Bi brauchen dann nur 7,63 pC. S und die ganze nothwendige Menge von Schwefel betrüge dann 17,25 pC.; die Analyse hatte genau diese Quantität ergeben.

Die gefundenen Mengen von Eisen (2,91), Kupfer (31,56), Wismuth (49,65) und Schwefel (17,26 pC.) verhalten sich den Aequivalenten nach wie:

Fe		Cu		Bi		S
1,0	:	9,9	:	2,4	:	10,8.

Werden diese Verhältnisse, als in ganzen Zahlen ausgedrückt, gleich 2 : 20 : 5 : 22 angenommen, so zeigt die sich hieraus ergebende Formel:

$$\left.\begin{matrix} 10\ \acute{Cu} \\ 2\ \acute{Fe} \end{matrix}\right\} + 5\ \ddot{Bi}$$

die gröfste Uebereinstimmung der gefundenen mit den zu berechnenden Werthen. Diese Formel verlangt nämlich in 100 Theilen:

Bi	49,94 pC.
Cu	30,46 „
Fe	2,70 „
S	16,90 „
	100,00 pC.

Das Mineral wird wohl am einfachsten als eine Verbindung von 2 Mol. Halb-Schwefelkupfer mit 1 Mol. Doppelt-Schwefelwismuth zu betrachten sein:

$$2\ \acute{Cu} + \ddot{Bi},$$

welche in 100 Theilen verlangt:

Bi	52,16 pC.
Cu	31,79 „
S	16,05 „
	100,00 pC.

Zu dieser Formel gelangte auch R. Schneider zunächst (l. c. S. 310), hält sie aber für unwahrscheinlich, weil im Mineralreich kein Bisulfid des Wismuths bisher nachgewiesen worden sei.

Da ein Theil des Schwefelkupfers durch Schwefeleisen substituirt ist, so wäre die allgemeine Formel des Kupferwismuths von Wittichen :

$$2 \left.\begin{matrix}\acute{C}u \\ \acute{F}e\end{matrix}\right\} + \ddot{B}i.$$

Eine Kupferbestimmung;

von Dr. *Mohr*.

Eine sehr einfache und genaue Kupferbestimmung schliefst sich nahe an die von Herrn Bruno Kerl *) für die Oberharzer Silberhütten angegebene. Derselbe fällt das Kupfer durch metallisches Eisen, reinigt die Eisenstäbe von dem Niederschlag und bestimmt das Gewicht des metallischen Kupfers im getrockneten Zustande.

Mit entschiedenem Nutzen habe ich bei diesem Verfahren das Eisen durch reines Zink ersetzt. Das Eisen hinterläfst immer Spuren von Kohle, und das Kupfer sitzt häufig in festen Stücken daran, dafs man aus der Cohäsion nicht entnehmen kann, ob kein Eisen mehr daran ist. Das destillirte Zink ist ganz rein und löst sich in reiner Salzsäure ohne den geringsten Rest auf. Die Farblosigkeit der Zinklösung läfst die vollendete Zersetzung leichter erkennen. Das Verfahren ist sehr einfach.

---

*) Dingler's polyt. Journal, Bd. CXXXI, S. 234.

Hat man ein in Wasser oder Salzsäure lösliches Kupfersalz, welches keine Salpetersäure enthält, so wird es in einem kleinen Porcellantiegel, der mit einem umgedrehten Uhrglase bedeckt ist, mit Wärme in Salzsäure gelöst, und kleine Stücken reines destillirtes Zink hineingeworfen. Es schlägt sich sogleich, unter lebhafter Wasserstoffentwickelung, lockeres schwammiges Kupfer nieder, und in sehr kurzer Zeit ist die Flüssigkeit vollkommen entfärbt. Sie geht bis dahin durch eine braune und grünbraune Nüance durch. Hat sie noch Farbe, ohne Wasserstoff zu entwickeln, so giebt man noch ein Stückchen Zink kinzu, nöthigenfalls auch etwas Salzsäure. Man erkennt die vollständige Fällung des Kupfers am besten durch Schwefelwasserstoffwasser; Ammoniak ist viel weniger empfindlich. Man macht eine Probe mit einem Tropfen der Flüssigkeit auf einem Porcellanteller. Dafs das Zink vollständig gelöst sei, erkennt man am Umrühren mit einem Glasstabe, wo man in dem schwammigen Kupfer die harten Zinkstücke leicht fühlt, besonders aber an der fortdauernden Wasserstoffentwickelung. Ist die Flüssigkeit kupferfrei, so zieht man mit einer Pipette mit Caoutchoucbeutel die ganz klare und farblose Flüssigkeit ab, giebt noch einige Tropfen Salzsäure hinzu und erwärmt von Neuem. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, zieht man die Flüssigkeit ab, verdünnt mit heifsem Wasser, und zieht so lange ab, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr röthet. Den Rest der Flüssigkeit kann man vorsichtig mit Filtrirpapier aufsaugen, den Tiegel an einen warmen Ort stellen und das Kupfer vollständig austrocknen. Es ist rein roth, schöner als das mit Eisen gefällte Metall und fast gar nicht hygroscopisch. Man kann den erkalteten Tiegel tariren und nach Herausnahme des Kupfers das Gewicht bestimmen. Es kommt so die Probe gar nicht mehr aus dem Gefäfse heraus, bis alles beendigt ist, und es sind dadurch zufällige Verluste ganz vermieden. Es macht

diefs die Arbeit so kurz, wie eine Mafsanalyse, und man hat immer den Vortheil, das Kupfer direct zu wägen und nicht aus einer Zersetzung zu berechnen. Die Farbe des Stoffes giebt schon die Sicherheit, dafs man den rechten Körper in Händen habe, während bei mehreren Mafsanalysen eine Menge unverträgliche Stoffe existiren, welche das Resultat in unrichtiger Weise ändern, ohne dafs man davon eine Anzeige habe.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurde dreimal 1 Grm. reines Kupfervitriol abgewogen und nach dem beschriebenen Verfahren behandelt. Sie gaben

	Gefunden :	Berechnet :
1)	0,2545 Grm. Kupfer	0,2538 (Cu = 31,68)
2)	0,2540 „ „	„
3)	0,2536 „ „	„

Wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, wie bei der Lösung von metallischem Kupfer, Messing, Kupferstein, Kupferkies und ähnlichen Körpern, so mufs diese zuerst zerstört werden. Am besten geschieht diefs durch Kochen mit starker Salzsäure. Es ist darum auch zweckmäfsig, jeden bedeutenden Ueberschufs dieser Säure zu vermeiden. Auch kann man durch Hineinwerfen von Eisenvitriolkrystallen und Kochen die Salpetersäure zerstören, da das Eisen nicht störend auf den übrigen Verlauf einwirkt.

Ein Stück galvanisches Kupfer, 0,568 Grm. schwer, wurde in einer Glasröhre mit Salzsäure erwärmt und dann Salpetersäure tropfenweise zugegeben, bis unter beständigem Erhitzen das Metall gelöst war. Eine kurze Erwärmung mit zugesetzter starker Salzsäure genügte, die Salpetersäure zu zerstören. Man sieht diefs auch daran, dafs die blaue Farbe der Lösung in grau und braun übergeht. Das im selben Gefäfse gelöste, gewaschene und gewogene Kupfer wog 0,5675 Grm. Alle drei Analysen erreichen die höchsten Anforderungen an eine analytische Operation.

Ein Stück Messing, welches 0,935 Grm. wog, wurde in Salzsäure mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure gelöst, dann noch einmal stark erhitzt und mit Zink reducirt. Das Kupfer wog 0,648 Grm. = 69,412 pC.

Ein Stück Argentan wog 0,8 Grm. und gab 0,45 Grm. = 56,25 pC. Kupfer.

Diese Zahlen stimmen denn auch mit der anderweitig bekannten Zusammensetzung dieser Legirungen.

Ueber das salpetrigsaure Kobaltoxydkali;

von *August Stromeyer*.

Dieses Salz, das beim Vermischen von Kobaltsalzen mit salpetrigsaurem Kali sich als schön gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet, ist bekanntlich *) von Fischer entdeckt worden. Er hat es als Probe auf Kobalt, und zur Trennung desselben von Nickel und anderen Metallen empfohlen. Die Reaction ist, wie auch Rose **) gefunden hat, sehr empfindlich, und geeignet zur Auffindung geringer Mengen Kobalt im Nickel. Ich habe damit Kobalt in aus Serpentin ausgeschiedenem Nickeloxyd auffinden können.

Versuche zur quantitativen Scheidung gaben mir zuerst indefs keine günstigen Resultate. Das Salz ist in reinem Wasser doch in dem Grade auflöslich, dafs das Waschwasser mit der zuerst abgelaufenen Flüssigkeit sich trübt und wieder einen gelben Niederschlag absetzt. Dies führte mich darauf, Salzauflösungen zum Auswaschen zu versuchen. Kochsalz und Salmiak gelangen nicht, im Gegentheil lösten sie mehr

---

*) Pogg. Annalen Bd. LXXIV, S. 115.

**) Rose, analytische Chemie Bd. I, S. 653.

als reines Wasser. Dagegen war es in etwas concentrirten Lösungen von Kalisalzen ganz unlöslich, selbst beim Kochen. Ich versuchte schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Salpeter und essigsaures Kali mit gleich gutem Erfolg. Da nun auch Alkohol von 80 pC. es nicht löst, so könnte man mit einer Lösung von essigsaurem Kali auswaschen und diese dann mit Spiritus entfernen. Da das salpetrigsaure Kali aufserdem nur noch Gold-, Silber- und Quecksilbersalze fällt, so würde es ein sehr anwendbares Trennungsmittel abgeben, besonders wenn keine weitere Bestimmung des Kobalts im Niederschlag erforderlich wäre. Fischer hat keine Analyse davon gemacht, dagegen hat ihn St. Evre*) für $N_2O_{10}CoKa$, also für untersalpetersaures Kobaltoxydulkali, $KO, NO_4 + CoO, NO_4$ erklärt. Die analytischen Data sind nicht angegeben. Indessen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dafs diese Ansicht nicht richtig sein kann. Aetzkali wirkt zwar, auffallend genug, schwierig und erst bei starker Concentration darauf, aber Aetznatron und Barytwasser zersetzen es ganz leicht bei gelindem Erwärmen, und zwar beim Ausschlufs der Luft unter Ausscheidung von braunem hydratischem Kobaltoxyd (Sesquioxyd Co_2O_3). Ich habe es nicht analysirt, aber die Auflöslichkeit in Essigsäure mit brauner und in Kleesäure mit grüner Farbe zeigen wohl hinlänglich diese Oxydationsstufe an. Enthielte das Salz Kobaltoxydul, so würden Alkalien dieses als rothes Hydrat abscheiden. Untersalpetersäure zerfällt mit Alkalien in salpetersaure und salpetrigsaure Salze, deren Auflösung Kobaltoxydulhydrat nicht höher oxydirt, wovon ich mich durch den Versuch überzeugt habe. Ich halte es daher für ein Kobaltoxydsalz, und zwar nach den unten folgenden Versuchen für :

$$Co_2O_3, 2\ NO_3 + 3\ (KO, NO_3) + 2\ HO.$$

*) Diese Annalen Bd. LXXX, S. 274.

Vermischt man neutrale Lösungen von Kobaltoxydulsalzen und salpetrigsaurem Kali, so zeigt sich nicht sogleich ein Niederschlag. Er bildet sich erst allmählig, und zwar an der Oberfläche. Verbindet man das Glas mit einem unter einen Cylinder mit Luft oder Sauerstoff tauchenden Rohr, so bemerkt man eine ziemlich rasche Absorption des letzteren.

$2\,(CoO, SO_3)$ und $5\,(KO, NO_3)$ geben unter Aufnahme von O und $2\,HO$ — Co_2O_3, $2\,NO_3 + 3\,(KO, NO_3) + 2\,HO$ und $2\,(KO, SO_3)$.

Setzt man dagegen etwas verdünnte Salpetersäure oder besser Essigsäure zu, so entbindet sich, wie schon St. Evre beobachtet hat, Stickstoffoxyd und das Kobalt ist bald vollkommen ausgefällt. Hier hat also die frei gemachte salpetrige Säure den Sauerstoff zur Bildung des Salzes hergegeben, wonach auf $2\,(CoO,SO_3)$ $6\,(KO,NO_3)$ und 1 Atom Säure erforderlich sind und NO_2 entweicht.

Das gelbe Salz mit Wasser gekocht, löst sich, wiewohl nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten nichts absetzt und aus der Alkalien Kobaltoxydulhydrat fällen. Das Oxyd ist also zu Oxydul reducirt worden, wahrscheinlich unter Bildung von Salpetersäure.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Salz war aus neutralem Kobaltvitriol und etwas alkalischem salpetrigsaurem Kali bereitet nach einem weiterhin beschriebenen Verfahren, unter Zusatz von wenig Essigsäure dargestellt, mit einer Auflösung von *neutralem* essigsaurem Kali von 10 pC. und dann mit Alkohol von 80 pC. ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

1) 1,055 Grm. wurden in Salzsäure durch Erwärmen gelöst, zur Trockne abgeraucht, wieder aufgelöst und mit Barytwasser gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag von Kobaltoxydulhydrat ward, da er sich dabei etwas höher oxydirt hatte, mit schwefliger Säure und Schwefelsäure behandelt,

das Filtrat abgedampft und gelinde geglüht, wodurch 0,375 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1814 Kobaltoxydul = 17,19 pC. erhalten wurden.

Aus der gefällten Flüssigkeit ward der Baryt durch ätzendes und kohlensaures Ammoniak entfernt, dann abgedampft und geglüht, wodurch 0,547 Chlorkalium erhalten wurden = 0,345 Kali = 32,76 pC. 17,19 : 32,76 = 37,5 (Atomgew. von CoO) : 71. Also 2 Atom Co auf 3 Atom KO, da 47,2 (Atomgew. des Kalis) $\times$ $1\frac{1}{2}$ = 70,8.

2) 1,25 Grm. ebenso behandelt gaben 0,445 CoO,SO_3 = 0,215 CoO = 17,2 pC. und 0,635 Chlorkalium = 0,4012 KO = 32,08 pC.

3) 1,035 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und durch Schwefelammonium gefällt. Das Schwefelkobalt geglüht, in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht gab 0,37 CoO, SO_3 = 0,179 CoO = 17,29 pC.

Die Bestimmung des Kalis verunglückte.

4) 1,06 Grm. auf etwa 200° C. erhitzt gaben viel rothe Dämpfe und liefsen 0,835 schwarze halbgeschmolzene Masse = 78,77 pC. und 21,23 Verlust. Dieser besteht aus Wasser und den an das Co_2O_3 gebundenen 2 NO_5, und es bleiben Co_2O_3 und KO, NO_5. Diese liefsen sich durch Wasser nicht genau trennen. Nachdem das meiste Kalisalz ausgewaschen war, lief nämlich ein bedeutender Theil des Kobaltoxyds als eine braune Emulsion durchs Filter und schlug sich beim Vermischen mit der zuerst durchgelaufenen Salzlauge wieder in Flocken nieder. Ich dampfte sie mit Salpetersäure ein und schmolz. Jetzt liefs das Co_2O_3 sich auswaschen. Da aber beim Schmelzen im Tiegel Verlust durch Spritzen stattgefunden hatte, wiederholte ich den Versuch in einem Glaskolben mit :

5) 1,125 Grm. Das ausgewaschene Co_2O_3 ward eingeäschert und dann mit Wasserstoff reducirt, wodurch 0,154 metallisches Kobalt erhalten wurden, das mit Wasser befeuchtet nicht alkalisch reagirte.

0,154 Co = 0,1957 CoO = 17,39 pC.

Das Filtrat mit Schwefelsäure abgedampft und mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, gab 0,675 schwefelsaures Kali = 0,3649 KO = 32,43 pC.

6) Borax schmilzt mit dem Kobaltsalz leicht zu einem rein blauen Glase, wobei sich Wasser, salpetrige Säure und der überschüssige Sauerstoff des Kobaltoxyds verflüchtigen. Ich versuchte dadurch die gefundenen Mengen von KO und CoO zu controliren. Der Verlust war indefs immer um einige Procente zu grofs, wohl durch Spritzen der sehr schäumenden Masse, da am Tiegeldeckel Spuren von Borax zu bemerken waren. Dagegen liefs er sich zur Bestimmung des Sauerstoffs benutzen. Es wurden 1,04 Grm. Kobaltsalz mit 5 Grm. geschmolzenem und gepulvertem Borax gemengt in eine Glasröhre gebracht und damit eine mit durch Wasserstoff reducirtem Kupfer und eine andere mit Chlorcalcium verbunden. Das Rohr mit Kupfer ward zuerst ins Glühen gebracht und dann allmählig das Salz mit dem Borax. Der Versuch mifslang durch Schmelzung des letzteren Rohrs, doch liefs sich das Wasser bestimmen, das sich gleich zu Anfang verflüchtigt. Es betrug 0,045 = 4,3 pC.

7) Der Versuch ward wiederholt mit 1,09 Grm. auf dieselbe Weise, nur ward dem Borax etwas reiner Quarzsand zugesetzt. Die Glasröhren waren in Kohlenpulver eingebettet. Für Austreibung der atmosphärischen Luft war zwar keine Vorkehrung getroffen, aber die Röhren waren fast ganz angefüllt. Es wurden 0,05 Wasser = 4,5 pC. erhalten und das Kupfer hatte 0,31 Sauerstoff aufgenommen = 28,44 pC.

8) Da es schwer hielt, diesen Versuch glücklich auszuführen, wegen Schmelzung der Röhre, veränderte ich ihn auf folgende Art:

1,015 Kobaltsalz wurden mit 2 Grm. feinem Glaspulver und 8 Grm. Kupferpulver gemengt in eine Glasröhre gebracht, eine Lage Kupfer noch vorgelegt, die zuerst ins Glühen gebracht ward. Der Verlust des Glasrohrs betrug 0,2 = 19,7 pC. und das Chlorcalcium hatte 0,04 Wasser aufgenommen = 3,94 pC., wonach also 15,76 für Stickstoff bleiben.

Es sind also gefunden:

	1)	2)	3)	5)	6)	7)	8)
Kobaltoxydul	17,19	17,20	17,29	17,39	—	—	—
Kali	32,76	32,08	—	32,43	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	4,3	4,5	3,94
Sauerstoff	—	—	—	—	—	28,44	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	15,76

Darnach berechnet sich folgende Zusammensetzung:

1 Atom	Co_2O_3	83	19,18	= 17,33 CoO	und 1,85 O
3 „	KO	141,6	32,73		
5 „	NO_3	190	43,92	= 16,16 N	und 27,76 O
2 „	HO	18	4,17		29,61 O
		432,6	100,00		

Dafs die gefundenen Mengen Stickstoff und Sauerstoff damit nicht genauer übereinstimmen, ist wohl der Schwierigkeit der Analyse zuzuschreiben. Um den Stickstoff als Gas zu bestimmen, was wohl genauere Resultate geben würde, fehlten mir die erforderlichen Apparate. Ich versuchte die salpetrige Säure indirect durch verschiedene Oxydationsmittel zu bestimmen, welche sie zu Salpetersäure oxydiren. Zuerst versuchte ich das von Peligot *) bei der Untersuchung der untersalpetersauren und salpetrigsauren Bleisalze angewandte

*) Diese Annalen Bd. XXXIX, S. 338.

Bleihyperoxyd. Das Kobaltsalz ward mit caustischem Natron zersetzt und das Filtrat kalt mit dem Oxyd und Essigsäure versetzt, allein die aufgelöste Menge = 162 pC. entsprach nur 10,8 aufgenommenem Sauerstoff, während 43,92 NO^3 davon 18,5 erfordern. Etwas besser fiel das Resultat aus mit doppelt-chromsaurem Kali, wovon eine mit Salpetersäure versetzte Auflösung gelinde mit dem Kobaltsalz erwärmt ward. Das erzeugte Chromoxyd ward dann nebst dem Kobaltoxydul durch Erhitzen mit Aetzkali ausgefällt und nun die noch übrige Chromsäure mit Bleizucker bestimmt. Daraus berechnete der aufgenommene Sauerstoff sich auf 13,7 pC. Bei dieser Methode trägt der Sauerstoff des Co_2O_3, das zu Oxydul reducirt wird, mit zur Oxydation der NO_3 bei, es waren also nur 18,5 — 1,85 = 16,65 nöthig, woran also noch 2,95 fehlen. Der Grund liegt wohl am Entweichen von NO_3.

Gut gelang dagegen die Anwendung des Natriumgoldchlorids. In überschüssiger säurefreier Lösung angewandt reducirte das Kobaltsalz daraus beim gelinden Erwärmen Gold ohne Gasentwickelung.

0,662 Kobaltsalz gaben 0,915 Gold = 0,1103 Sauerstoff = 16,66 pC.

0,637 Kobaltsalz gaben 0,907 Gold = 0,1093 Sauerstoff = 17,15 pC.

Da auch hier der Sauerstoff des Co_2O_3 mitwirkt, hätten es ebenfalls 16,65 sein sollen. Damit stimmen die erhaltenen Zahlen wohl so genau, als von der Art Versuchen zu erwarten ist.

Dafs in diesem Salz Co_2O_3, 2 NO_3 enthalten ist, folgt noch aus folgendem Versuche.

1,055 Kobaltsalz wurden mit Barytwasser erhitzt. Das Filtrat mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, gab mit Schwefelsäure 0,53 schwefelsauren Baryt = 0,173 NO_3 = 16,4 pC. Es hätten 17,5 sein sollen = 43,92 × $\frac{2}{5}$,

doch waren auch die kleinen Krystallkörnchen des Salzes nicht bis ins Innere zersetzt, da sie nachher beim Erhitzen noch rothe Dämpfe ausstiefsen, wefshalb ich auch die auf diesem Wege beabsichtigte Analyse nicht weiter fortsetzte.

Im oben angeführten Versuch Nr. 4 erlitt das Kobaltsalz beim Erhitzen auf 200° C. 21,23 Verlust. Nun sind 17,5 NO_3 und 4,1 HO = 21,6, was also recht gut stimmt. Aus dem Rückstande zog Wasser ganz neutral reagirendes und schwefelsaure Talkerde nicht fällendes salpetrigsaures Kali aus. Stärker als eben nöthig darf man freilich dabei nicht erhitzen, sonst ist der Verlust gröfser und das rückständige Salz stark alkalisch.

Da sich nun aus diesen Versuchen ergab, dafs das salpetrigsaure Kobaltoxydkali bei einiger Vorsicht von constantem Kobaltgehalt erhalten wird, stellte ich einige Trennungsproben an.

Das Kobalt ward als reines geglühtes CoO, SO_3 angewandt, die andern Substanzen in durch Abdampfen von Säure befreiter Lösung. Es ist gut, nicht mehr Wasser zu gebrauchen, dafs auf 1 CoO nur etwa 300 Wasser kommen. Bei grofser Verdünnung bildet der Niederschlag sich zu langsam und setzt sich dann leicht zu fest an die Wände. Dann wird eine etwas concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt und etwas mehr Essigsäure, als nöthig ist, um den durch einen Gehalt von kohlensaurem Kali darin erzeugten Niederschlag von Carbonaten wieder zu lösen. Das Becherglas wird mit einer concaven Glasplatte bedeckt 12 oder 24 Stunden stehen gelassen, worauf filtrirt und ausgewaschen wird, wie ich schon oben angegeben habe. Aus dem Filtrat liefsen die andern Stoffe sich durch die gewöhnlichen Methoden bestimmen.

1) 0,387 CoO, SO_3 = 0,187 CoO und 0,252 Nickeloxyd in Salzsäure gelöst und abgedampft. Es wurden erhalten 1,08

Kobaltsalz mit 17,33 pC. CoO = 0,187. Das Filtrat mit kohlensaurem Kali eingetrocknet und geglüht liefs 0,247 Nickeloxyd.

0,42 CoO, SO_3 = 0,203 CoO und 1,05 schwefelsaures Nickeloxydkali = 0,179 Nickeloxyd gaben 1,188 Kobaltsalz = 0,205 CoO und dann mit Aetzkali 0,175 Nickeloxyd.

2) 0,53 CoO, SO_3 = 0,256 CoO und 0,6 geglühtes schwefelsaures Manganoxydul = 0,282 MnO gaben 1,455 Kobaltsalz = 0,252 CoO und dann mit kohlensaurem Natron 0,308 Manganoxydoxydul = 0,286 MnO.

3) 0,34 CoO, SO_3 = 0,164 CoO und 0,27 Zinkoxyd in Essigsäure gelöst und abgedampft gaben 0,94 Kobaltsalz = 0,1629 CoO und dann mit kohlensaurem Natron 0,263 Zinkoxyd, das kaum merkbar grünlich war.

4) 0,337 CoO, SO_3 = 0,163 CoO und 1,035 krystallisirter Eisenvitriol = 0,292 Fe_2O_3, der mit etwas Schwefelsäure versetzt, mit Salpetersäure oxydirt, eingetrocknet und gelinde geglüht war. Erhalten 0,975 Kobaltsalz = 0,168 CoO und dann mit Ammoniak 0,3 Fe_2O_3.

5) 0,242 CoO, SO_3 = 0,117 CoO und 1,0 Kalialaun = 0,108 Thonerde gaben 0,675 Kobaltsalz = 0,1169 CoO und nun mit kohlensaurem Ammoniak 0,108 Thonerde mit schwach bläulichem Stich.

6) 0,37 CoO, SO_3 = 0,179 CoO und 0,505 geglühte schwefelsaure Talkerde = 0,17 Talkerde gaben 1,02 Kobaltsalz = 0,176 CoO und dann mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak 0,483 phosphorsaure Talkerde = 0,175 Talkerde.

7) 0,615 CoO, SO_3 = 0,297 CoO wurden mit Aetznatron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit 0,415 kohlensaurem Kalk in Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft. Es wurde dann daraus erhalten 1,753 Kobaltsalz = 0,303 CoO und dann mit kleesaurem Ammoniak 0,42 kohlensaurer Kalk.

8) Kobaltvitriol mit Chromalaun vermischt liefs sich daraus durch salpetrigsaures Kali vollständig fällen. In dem Filtrat hinderte aber das überschüssige KO, NO_3 die Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak, das erst einwirkte, nachdem durch Erhitzen mit Salzsäure die salpetrige Säure vertrieben war. Aufser diesem Falle habe ich keinen solchen hindernden Einflufs bemerkt.

9) Da Salmiak- und Kochsalzlösungen, wie ich zu Anfang angeführt habe, das Kobaltsalz stärker als reines Wasser lösen, ist es wohl gerathen, die Gegenwart von Natron und Ammoniaksalzen bei dieser Fällung zu vermeiden, obgleich sich doch von denselben das Kobalt auf diese Art trennen läfst, wie folgender Versuch zeigt :

0,555 CoO, SO_3 = 0,268 CoO, 1,2 Salmiak und 0,4 Kochsalz gaben 1,58 Kobaltsalz = 0,273 CoO.

10) Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle wird es wohl immer vorzuziehen sein dadurch vom Kobalt zu trennen; ich habe defshalb nur wenig Versuche damit angestellt. Vom Kupfer liefs es sich indefs gut trennen.

0,405 CoO, SO_3 = 0,1959 CoO und 0,335 Kupferoxyd in Salzsäure gelöst und abgedampft gaben 1,132 Kobaltsalz = 0,196 CoO und dann mit Aetzkali 0,34 CuO.

11) Arseniksaures Kobaltoxydul in Salpetersäure gelöst giebt einen reichlichen Niederschlag von Kobaltsalz, doch wegen Gegenwart der starken Säure nicht vollständig. Man könnte essigsaures Kali zusetzen, wodurch das arseniksaure Kobalt nicht gefällt wird, aber damit ist wenig gewonnen, da bei Gegenwart von Eisen arseniksaures Eisenoxyd dadurch gefällt wird, und zwar nicht rein, sondern mit viel arseniksaurem Kobalt, so dafs man es nicht vorher abfiltriren kann. Da sich Arseniksäure leicht durch eine hinreichende Menge Eisenoxyd abscheiden läfst, könnte das salpetrigsaure Kali zur technischen Bestimmung des Gehaltes der Kobalterze be-

quem sein. Um zugleich zu versuchen, wie weit die Metalle, mit denen das Kobalt in der Natur oder in Hüttenproducten zusammen vorkommt, dabei hinderlich sind, nahm ich 0,345 CoO, SO_3 = 0,166 CoO, 0,3 arsenige Säure, 0,3 Eisenoxyd, 0,2 Nickeloxyd, 0,2 Kupfer, 0,2 Antimon, 0,2 Wismuth, 0,2 Zinn und 0,7 Blei, löste theils in Salpetersäure, theils in Königswasser, dampfte Alles zusammen zur Trockne ab, weichte wieder auf, setzte 0,5 schwefelsaures Kali und einige Grammen essigsaures zu, und dampfte nochmals ab. Darauf ausgelaugt wurden 0,945 Kobaltsalz erhalten = 0,1637 CoO = 98,7 pC. der angewandten Menge. Also eine ganz brauchbare Methode. Die zweite Abdampfung möchte zu entbehren sein, da dadurch nur basisch-essigsaures Kupferoxyd gefällt zu werden schien.

12) Bleiauflösungen mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure versetzt färben sich gelb, geben aber keinen Niederschlag. Setzt man Kobaltsalze dazu, so erfolgt ein gelbgrüner, und wenn er sich bei verdünnteren Lösungen etwas langsam bildet, braunschwarzer, stark krystallinischer Niederschlag, der beim Zerreiben ein gelbgrünes Pulver giebt.

In einer Glasröhre erhitzt giebt er Wasser und salpetrige Säure. Wasser zieht aus dem schwarzen Rückstand bleihaltiges salpetrigsaures Kali und läfst Kobaltoxyd und Bleioxyd.

Mit Natronlauge gekocht bleibt ein braunes flockiges Kobaltoxydhydrat, das sich in Kleesäure mit grüner Farbe löst. Das Natron hält Bleioxyd gelöst.

Mit viel Wasser gekocht löst er sich zu einer rothen Flüssigkeit. Säuren lösen ihn beim Erhitzen mit Entwickelung salpetriger Säure. Zur Bereitung vermischte ich Kobaltvitriol mit überschüssigem Bleizucker (3 Atome auf 1 Atom) und ein anderes Mal mit salpetersaurem Blei, filtrirte ab vom schwefelsauren Blei und versetzte mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure oder Salpetersäure. Das Auswaschen geschah mit Wasser. Getrocknet bei 100° C.

1) 1,235 mit salpetersaurem Blei bereitet wurden mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wo 0,519 schwefelsaures Bleioxyd = 0,3818 PbO = 30,91 pC. blieben. Darauf ward das Kobalt mit Baryt gefällt. Der Niederschlag mit Schwefelsäure und schwefliger Säure digerirt gab 0,352 CoO, SO_3 = 0,1703 CoO = 13,789 pC. = 15,25 Co_2O_3. Das Filtrat mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, abgedampft und mit kohlensaurem Ammoniak geglüht gab 0,305 KO, SO_3 = 0,1648 KO = 13,34 pC.

2) 1,05 mit Bleizucker bereitet, ebenso behandelt gaben:

0,43 PbO, SO_3 = 0,3163 PbO = 30,12 pC.

0,308 CoO, SO_3 = 0,149 CoO = 14,189 pC. = 15,7 Co_2O_3.

0,261 KO, SO_3 = 0,141 KO = 13,42 pC.

3) 0,965 ebenso bereitet wurden mit Glaspulver und metallischem Kupfer geglüht, wodurch 0,035 Wasser erhalten wurden = 3,6 pC.

4) 0,488 von derselben Bereitung mit Goldchloridnatrium erwärmt gaben 0,58 Gold = 0,07 Sauerstoff = 14,34 pC.

0,545 mit salpetersaurem Blei bereitet gaben auf gleiche Weise 0,665 Gold = 0,0802 Sauerstoff = 14,7 pC.

Es waren also erhalten:

	1)	2)	3)
Co_2O_3	15,25	15,70	—
KO	13,34	13,42	—
PbO	30,92	30,12	—
HO	—	—	3,6.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

2 At. Co_2O_3	= 166	= 150 CoO	= 15,66 Co_2O_3	= 14,15 CoO
3 „ KO	= 141,6		13,36	
3 „ PbO	= 336		31,71	
10 „ NO_5	= 380		35,86	
4 „ HO	= 36		3,41	
	1059,6		100,00.	

Die 10 Atome NO_3 erfordern, da die 2 Atome Co_2O_3, 2 O dazu liefern, 18 Atome, um zu NO_5 oxydirt zu werden = 144 oder 13,58 pC. Gefunden 14,34 und 14,7.

Die Formel wäre :

$2\,(Co_2O_3,\ 2\,NO_3) + 3\,(KO,\ NO_3) + 3\,(PbO,\ NO_3) + 4\,HO.$

Es wird dadurch die Zusammensetzung des salpetrigsauren Kobaltoxydkalis $(Co_2O_3,\ 2\,NO_3) + 3\,(KO,\ NO_3) + 2\,HO$ wohl bestätigt, dessen Kaligehalt in dem neuen Salz zur Hälfte durch Bleioxyd vertreten ist. — Die angestellten Trennungsversuche erweisen nun wohl die Anwendbarkeit und hinlängliche Genauigkeit des Verfahrens, und augenscheinlich ist es sehr wenig umständlich. Es fehlte nur noch eine bequemere Darstellung des salpetrigsauren Kalis, und die ist es mir, wie ich glaube, geglückt, auszumitteln.

Man schmilzt in einer eisernen Pfanne 1 Theil Salpeter, setzt dazu 2 Theile Blei, oder genauer 101 (1 Atom) Salpeter und 208 (2 At.) Blei, und rührt beständig mit einem etwas langen eisernen Stabe um. Schon bei ganz dunkler Glühhitze oxydirt sich das Blei und vertheilt sich bald zu einem gelben Pulver. Aber die Körnchen enthalten noch einen Kern von Blei. Man mufs dann die Hitze zum sichtbaren Glühen verstärken, wo gewöhnlich, nämlich wenn man nicht sehr sorgfältig umgerührt hat, eine Feuererscheinung eintritt, die indefs, wenigstens bei nicht gröfseren Mengen als ¼ Pfund Salpeter, ganz gefahrlos ist. Das Blei ist dann vollkommen oxydirt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge hält ein wenig Bleioxyd, das sich fast gänzlich durch Kohlensäure fällen läfst. Indefs bleibt noch eine geringe Menge gelöst, die durch ein wenig Schwefelammonium entfernt wird. Dann wird eingetrocknet, und, um etwa gebildetes unterschwefligsaures Kali zu zerstören, bis zum Schmelzen erhitzt, worauf man eine concentrirte Auflösung davon macht. 100 Grm. Salpeter und 208 Blei gaben 0,23

kohlensaures Bleioxyd und eine Spur Schwefelblei. Aus der circa 200 Cubikcentimeter betragenden Auflösung krystallisirte *kein* Salpeter heraus.

Salpetrigsaures Natron läfst sich eben so darstellen. Ich vermischte Kobaltauflösung damit und mit essigsaurem Kali, aber es entstand kein salpetrigsaures Kobaltoxydkali, das also als Kalireaction nicht zu benutzen ist.

Nachweisung des Harnstoffs im diabetischen Harn; von *E. E. Schmid* in Jena.

Zuckerhaltigen Harn erhält das Laboratorium des hiesigen physiologischen Instituts theils aus der Privatpraxis befreundeter Aerzte, theils aus den Landesheilanstalten fast jährlich von mehreren Individuen. Obgleich die damit angestellten Untersuchungen nur in einer Beziehung zum Abschlufs gekommen sind, so nehme ich doch keinen Anstand sie mitzutheilen, in der Absicht Andere, denen ein reichlicheres Material zu Gebote steht, die Ausfüllung der Lücken zu empfehlen.

Die äufseren Kennzeichen des Zuckerharns sind nicht minder sicher, als die des Eiweifsharns. Wie dem letzten die Opalescenz, so ist dem ersten diejenige Art der Durchsichtigkeit eigenthümlich, welche man beim Biere mit „Glanz“ zu bezeichnen pflegt. Man wird diese Vergleichung treffend finden, trotz der viel leichteren Farbe des Harns.

Die Nachweisung des Zuckers ist nach Trommer's Methode so untrüglich, dafs ich kaum eine Bemerkung dazu zu machen habe. Minder Geübten, die das practische Interesse zur Anwendung dieser Methode führt, ist zu empfehlen, nach dem Zusatze des Kupfervitriols und Kalis zu filtriren und erst die filtrirte, mehr oder weniger lasur-

blaue Flüssigkeit zu erwärmen, bis sich in ihr die Reduction einstellt, unter Verfärbung ins Grünliche, Gelbe, Gelbrothe und Purpurrothe. Man entfernt dadurch mit den ausgeschiedenen Phosphaten zugleich Kupferoxydhydrat, welches von Kali nicht gelöst wird, wenn man im Verhältnifs zum Zucker zu viel Kupfervitriol angewandt hatte, und welches beim Erwärmen wenigstens zu einer Farbenwandlung ins Dunkelbraune Anlafs giebt, die man bei vorgefafster Meinung und bei unvollkommener Erfahrung als Röthung deuten kann. Die Anwendung des von Claude Bernard *) empfohlenen weinsauren Kupferoxyd-Kalis halte ich, wenn man von einer quantitativen Bestimmung absieht, für minder sicher und empfindlich.

Ueber einen vorzugsweise wichtigen Punkt, über das Vorkommen des Harnstoffs, schweigen fast alle Berichte. Allerdings hat man den Harnstoff noch nicht aus diabetischem Harn dargestellt. Allein da Spiritus aus dem durch Eindampfen desselben erhaltenen zähen Syrups neben dem Harnstoff zugleich viel Zucker aufnimmt, so dafs bei abermaligem Eindampfen des spirituösen Auszugs wieder ein nicht krystallisationsfähiger Syrup entsteht, da Schwefelsäure und Kali nicht nur den Harnstoff, sondern auch den Zucker zersetzen, so konnten die bis vor Kurzem bekannten Methoden der Harnstoffbestimmung nicht zum Ziele führen. Aus dem Fehlschlagen solcher Bemühungen durfte man aber um so weniger auf die Abwesenheit des Harnstoffs schliefsen, als Zersetzungsproducte desselben, Ammoniaksalze, aus diabetischem Harn reichlich zu erhalten sind. Durch die bekannten Arbeiten v. Liebig's **) ist die Frage in ein neues Stadium getreten; von der darauf begründeten, ebenso scharfen, als einfach und schnell ausführbaren Methode durfte man auch in diesem

*) Claude Bernard's neue Function der Leber u. s. w. Deutsch von Schwarzenbach. Würzburg 1853, S. 21.

**) Diese Annalen LXXXV, 289 ff.

Falle Entscheidung erwarten. In der That hat sich diese Erwartung bei den folgenden Versuchen bestätigt.

Zu Anfang dieses Jahres hatte ein 16jähriges Mädchen, wohnhaft in einem einige Stunden von hier entfernten Dorfe, bei Hofrath Martin ärztliche Hülfe gesucht. Sie hatte nach der Angabe ihrer Angehörigen in der Mitte des Januar während einer Woche 34 Mafs (5 hiesige Mafs sind gleich 4 preufsischen Quart) Wasser getrunken und 35¼ Mafs Harn gelassen, in der Mitte des Februars, während derselben Zeit, 38 Mafs Wasser getrunken und 41¼ Mafs Harn gelassen. Ich erhielt eine Probe des Harns und fand ihn sehr zuckerhaltig. Nach dem Gebrauche von Opium hatte sich der Zustand des Mädchens gebessert, sie hatte aber dieses Heilmittel nur kurze Zeit gebraucht und kein anderes weiter angewandt, bis ich in der Mitte des Juli abermals eine Probe des Harns holen liefs. Diese gab eben so starke Reactionen auf Zucker, wie die frühere. Obgleich ich den Zuckergehalt nicht in Zahlen angeben kann, so wird Niemand zweifeln, dafs ein Fall von völlig entwickelter Zuckerharnruhr vorliegt.

Der zuletzt untersuchte Harn hatte die Dichte 1,026; er reagirte sauer. Vor der Entfernung der Chloride zeigte der Verbrauch von titrirter Quecksilberoxydlösung 0,40 pC. Harnstoff an; nach der Entfernung der Chloride wurde der Harnstoffgehalt zu 0,26 pC. gefunden. In beiden Fällen ist der Umstand nach v. Liebig's *) Regel in Rechnung gezogen, dafs der Harnstoffgehalt von 2 Procenten bedeutend abweicht. Die Anerkennung so kleiner Zahlen erfordert jedoch eine weitere Prüfung. Defshalb wurde eine gröfsere Harnprobe (960 Grm.) mit einem solchen Ueberschufs von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, dafs der nach Neutralisation mit kohlensaurem Natron fallende Niederschlag stark gelb

*) Diese Annalen LXXXV, 322.

gefärbt war. Dieser Niederschlag wurde filtrirt, ausgewaschen und wieder in Wasser vertheilt; durch das Wasser wurde so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis dem ausgeschiedenen Schwefelquecksilber an keiner Stelle mehr ein helles Klümpchen von unzersetztem salpetersaurem Quecksilberoxyd-Harnstoff beigemengt war. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliefs nach dem Eindampfen einen ziemlich trockenen Rückstand, dessen Gewicht nach längerer Austrocknung bei 100° 2,163 Grm. betrug, d. i. 0,22 pC. des Harns.

Dieser Rückstand war zwar deutlich krystallinisch, aber doch von anhängender Flüssigkeit ziemlich schmierig. Durch nochmaliges Umkrystallisiren in Wasser enthielt ich mit Entfernung sehr weniger Mutterlauge wohl ausgebildete, wenn auch sehr kleine Krystalle. Sie erschienen unter dem Mikroscope als rhombische Täfelchen mit gerad abgeschnittenen stumpferen Ecken, d. h. als Sechsecke mit zwei gleichen spitzen Winkeln und vier gleichen stumpfen. In runden Mittelzahlen *) beträgt die Gröfse der spitzen Winkel 80°, die Gröfse der stumpfen 140°. Die Dicke der Täfelchen ist so gering, dafs sich ihre seitliche Begrenzung selbst bei 150facher Vergröfserung noch in einfachen Linien darstellt. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure oder Oxalsäure krystallinisch gefällt. Sie reagirt sauer und

*) Ich bediente mich bei der Messung eines Nobert'schen Instruments, dessen Ocalargoniometer zwar bis auf 10′ abzulesen erlaubt, dessen Stativ aber sehr unzweckmäfsig und unvollkommen construirt ist, indem die Einstellung des Tisches in den Focus durch Drehung um eine Horizontallage bewirkt wird, und die Axe des Rohrs bei der Bewegung auf- und abwärts beträchtlich schwankt. Theils defshalb, theils wegen der Beschaffenheit der Krystallkanten war ich nicht im Stande, die Einstellung mit der Ablesung einigermafsen auf gleiche Schärfe zu bringen. Einzelne Beobachtungen weichen vom angegebenen Mittel um mehr als 2° ab.

giebt mit Schwefelsäure und Eisenvitriol die bekannte Reaction der Salpetersäure. Mit Kali gekocht entwickelten die Krystalle Ammoniak. Rasch erhitzt schmelzen sie, schäumen auf und verpuffen. Danach ist man berechtigt, sie für salpetersauren Harnstoff anzusehen. Derselbe krystallisirt bekanntlich in klinorhombischen Gestalten, gewöhnlich in sechsseitigen Tafeln, deren Flächenwinkel nach C. Schmidt's *) genauen Messungen zu je zwei 82° haben, zu je vier 139°, Werthe, mit welchen die oben angegebenen mehr als genug übereinstimmen.

0,22 pC. salpetersauren Harnstoffs entsprechen 0,11 pC. Harnstoff; die directe Bestimmung des Gewichts ergiebt also 0,15 pC. weniger als die volumetrische. Allein einerseits möchte die an der letzten anzubringende Correction bei so harnstoffarmer Flüssigkeit nicht mehr genau ausfallen, und andererseits habe ich das Schwefelquecksilber nur kurze Zeit ausgewaschen. Ich lege auf die Zahlen überhaupt keinen andern Werth als den, dafs ich sie eben für genau genug halte, um darauf die Behauptung zu begründen, die Harnstoffabsonderung sei bei Diabetes unerwartet wenig gestört. Wenn zwar der Harnstoffgehalt in der Gewichtseinheit des Harns auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ herabgebracht ist, so ist dagegen die Harnmenge für einen Tag beträchtlich vermehrt.

Der vorliegende Harn läfst, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, keine Ausscheidung von Harnsäure erkennen, die in andern Fällen von Diabetes nicht ausbleibt. Dafür nimmt Aether aus dem durch Eindampfen des Harns erhaltenen Syrup eine Säure auf. Die Geringfügigkeit der Ausbeute verhinderte ihre Bestimmung; mit Berufung auf bekannte Autoritäten würde sie als Hippursäure in Anspruch zu nehmen sein.

*) C. Schmidt, Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte u. Secrete u. s. w. Mitau u. Leipzig 1846, S. 42.

Derselbe Harn bleibt klar, wenn man ihn längere Zeit im Sieden erhält. Er trübt sich nicht wie andere mir mitgetheilte Zuckerharne, namentlich solcher Individuen, die in Folge der Krankheit bereits sehr geschwächt und abgemagert waren. Die dichten Flöckchen, in welche sich die Trübung zusammenzieht, haben schon äufserlich wenig Aehnlichkeit mit denen des Eiweifses, dessen Annahme schon dadurch zurückgewiesen wird, dafs Salpetersäure in dem ungekochten Harn nicht die mindeste Trübung hervorruft. Die Flöckchen bestehen vielmehr aus phosphorsaurer Kalkerde. Die Ausscheidung dieses Salzes läfst sich nicht wohl aus einer andern Ursache ableiten, als aus der Verflüchtigung einer Säure, doch bin ich gegenwärtig nicht im Stande, darüber weitere Nachweisungen zu geben.

Ueber Döglal und Aethal.

(Aus einem Briefe des Prof. Scharling in Kopenhagen an W.)

Dem Wunsche entsprechend, den Sie bei Ihrem Besuche neulich aussprachen, erlaube ich mir folgende vorläufige Mittheilungen über Döglal und Aethal zu machen.

Bereits 1850 schied ich aus dem Döglingthran eine neue Alkoholart ab, die ich Döglal nannte. Später hatte ich Gelegenheit, diesen Alkohol in etwas gröfserer Menge zu erhalten, indem ich die in dem Dögling-Scelett enthaltenen Fette selbst ausschmelzen liefs. Diese Fette bestehen hauptsächlich aus Walrath und einem flüssigen Oel, welches döglingsaures Döglyloxyd ist. Bei der Zersetzung dieser letzteren Aetherart mit Kali wurde das Döglal erhalten. Von diesem Alkohol, der erst unter 0° erstarrt, habe ich verschiedene Verbindungen dargestellt, mit deren näheren Untersuchung ich gegen-

wärtig beschäftigt bin. Aber bei dieser Gelegenheit habe ich auch Versuche über das Aethal vorgenommen, von denen ich Folgendes anführen will : Wird Aethal mit Kali-Kalk in einem Oelbad bei einer Temperatur zwischen 275 und 280° erhitzt, so lange man noch die Entwickelung von Wasserstoffgas bemerkt, so enthält der Rückstand nicht allein die von Heintz gefundenen vier Säuren : Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristicinsäure und Laurostearinsäure, sondern auch *Buttersäure*. Eben so habe ich gefunden, dafs beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Kali-Kalk in einem Oelbad, dessen Temperatur nicht über 270° ging, ebenfalls eine gewisse Menge Buttersäure entsteht. Ich glaube daher nicht, dafs Heintz zu der Annahme berechtigt ist, das Aethal sei ein Gemenge von vier verschiedenen Alkoholarten, sondern ich bin der Meinung, dafs die Stearinsäure, Myristicinsäure und Laurostearinsäure ebensowohl wie die Buttersäure Producte aus der Palmitinsäure sind und erst bei der obigen Behandlung des Aethals mit Kali-Kalk gebildet werden.

Fortsetzung der Beiträge zur quantitativen chemischen Analyse;

von Dr. *H. Vohl* in Bonn.

Ueber das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu einigen schweren Metalloxyden und seine Anwendung in der analytischen Chemie.

Bekanntlich kann die unterschweflige Säure, wenn man solche aus ihren Verbindungen durch eine stärkere Säure austreibt, nicht lange für sich bestehen, sondern zerfällt sehr schnell in schweflige Säure, die gasförmig entweicht, und in

Schwefel, welcher sich als Niederschlag abscheidet. Es war demnach leicht vorauszusehen, dafs manche Metalle, deren Schwefelverbindungen in den zur Zersetzung angewandten Säuren nicht löslich sind, in ihren sauren Lösungen mit unterschwefligsaurem Natron zusammengebracht den sich ausscheidenden Schwefel im Statu nascenti binden und demnach gefällt werden würden.

Von dieser Ansicht ausgehend, habe ich eine Reihe interessanter Versuche angestellt, die meine Annahme bestätigen und mich veranlassen, das unterschwefligsaure Natron als einen Körper zu betrachten, welcher eine Stelle als Reagens verdient.

Zunächst prüfte ich das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu einer Auflösung eines arsenig- und arseniksauren Salzes bei Gegenwart freier Salzsäure.

Arsenige Säure. — Bringt man eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure mit unterschwefligsaurem Natron zusammen, so entsteht sehr bald ein schön citrongelber Niederschlag von Schwefelarsenik, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit noch vermehrt und rasch zu Boden setzt. Die Flüssigkeit, welche überschüssiges Natronsalz und Salzsäure enthalten mufs, entwickelt sehr stark schweflige Säure und enthält vom Niederschlag abfiltrirt keine Spur arseniger Säure mehr. Es ist klar, dafs hier der von der unterschwefligen Säure ausgeschiedene Schwefel im Statu nascenti das Arsen gebunden hat, wohingegen der Sauerstoff der arsenigen Säure eine äquivalente Menge schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydirt hat. War das unterschwefligsaure Natron, welches angewandt wurde, frei von Schwefelsäure, so sieht man in der That diesen Vorgang durch das Auftreten von Schwefelsäure in der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bestätigt.

Arsensäure. — Behandelt man ein arsensaures Salz, oder freie Arsensäure bei Gegenwart eines Ueberschusses

von Salzsäure mit unterschwefligsaurem Natron, so treten andere Erscheinungen auf. Beim ersten tropfenweisen Zusatz zu der mit Salzsäure angesäuerten siedenden Lösung bleibt das Gemisch klar, und es tritt keine Entwickelung von schwefliger Säure ein, offenbar weil hier der sich ausscheidende Schwefel sowohl, wie die schweflige Säure, zur Reduction der Arsensäure verwandt und zu Schwefelsäure oxydirt werden. Erst nachdem alle Arsensäure in arsenige Säure verwandelt worden ist, tritt eine Trübung ein, und nun schlägt sich beim fortgesetzten Zusatz des Natronsalzes alles Arsen als Schwefelarsenik nieder. Auch hier ist die Fällung eine vollständige. Der Niederschlag sowohl der arsenigen wie Arsensäure enthält immer mehr oder minder beigemengten Schwefel, welcher jedoch durch Behandlung desselben mit Ammoniak oder kohlensaure Alkalien entfernt werden kann. Aus den alkalischen Lösungen läfst sich nun das Arsenik als Schwefelmetall fällen, oder aber man oxydirt den ganzen Niederschlag mit Salpetersäure und fällt das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit.

Zinnchlorür. — Das dem Arsen in seinem Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium so verwandte Zinn zeigt eine auffallende Verschiedenheit, wenn man dasselbe in der salzsauren Lösung mit unterschwefelsaurem Natron behandelt. Wird Zinnchlorür mit unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart freier Salzsäure zusammengebracht, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Schwefel neben Entwickelung schwefliger Säure ein, ohne dafs eine Spur von Zinn gefällt wird.

Neutrales Zinnchlorür liefert mit dem Reagens zusammengebracht einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn, der sich beim Kochen vermehrt. Zusatz von Salzsäure während dem Sieden macht das Schwefelzinn verschwinden, und der rückständige Niederschlag ist reiner Schwefel.

Zinnchlorid. — Bringt man Zinnchlorid unter denselben Verhältnissen mit dem Natronsalz zusammen, so tritt die Ausscheidung des Schwefels sowohl wie der schwefligen Säure viel später ein, weil nun ein Theil der beiden Bestandtheile der unterschwefligen Säure zur Reduction des Zinnchlorids verwandt wird. Der entstandene hellgelbe Niederschlag von Schwefel enthält keine Spur von Zinn. Es ist leicht ersichtlich, dafs durch dieses verschiedene Verhalten des Arsens und Zinns zu diesem Reagens uns ein Mittel an die Hand gegeben wird, beide Körper leicht von einander zu trennen.

Trennung des Arsens von dem Zinn. — Zu dem Ende zersetzt man die arsen- und zinnhaltige Lösung mit Salzsäure im Ueberschufs, erhitzt zum Sieden, und giebt nun unterschwefligsaures Natron so lange hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr citrongelb, sondern weifs wird, und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Alles Arsenik wird gefällt, während alles Zinn in Lösung bleibt, und kann man Letzteres nach den bekannten Methoden fällen und bestimmen.

Antimon. — Das Verhalten des Antimoniums zum unterschwefligsauren Natron ist ähnlich dem des Arsens. Bringt man zu einer salzsauren Antimonauflösung von dem Natronsalze, so entsteht sehr bald beim Erhitzen ein schön rother Niederschlag von Schwefelantimon, der sich sehr rasch aus der Flüssigkeit zu Boden setzt. Auch hier ist die Fällung vollständig, wenn man einen Ueberschufs des Fällungsmittels angewandt hat und nicht ein allzugrofser Ueberschufs von Salzsäure im concentrirten Zustande vorherrschend war.

Trennung des Antimons von dem Zinn. — Es ist demnach klar, dafs man vermittelst des unterschwefligsauren Natrons Antimon von Zinn, nicht aber von Arsen trennen kann.

Kupfer. — Wird zu einer mit Salzsäure angesäuerten Kupferoxydsalzlösung unterschwefligsaures Natron gebracht,

so entfärbt sich zuerst die Flüssigkeit, indem sich das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, und nun trübt sich zuweilen die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines schön gelben krystallinischen Pulvers. Zuletzt, bei fortgesetztem Zusatz des Natronsalzes und Unterstützung von Wärme, wird die Flüssigkeit rothbraun, zuletzt schwarz, und fällt alles Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer nieder. Die Fällung ist eine vollständige und die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt durch kein Reagens Kupfer mehr zu erkennen.

Quecksilber. — Quecksilbersalze, welche man vorher in Chlorid verwandelt hat, werden durch unterschwefligsaures Natron bei Gegenwart freier Salzsäure gerade so wie durch Schwefelwasserstoff gefällt. Ebenso verhalten sich Silber, Gold und Platin.

Wismuth-, Blei- und Kadmiumsalze werden in der salzsauren Lösung durch dieses Reagens theils gar nicht, theils unvollständig gefällt.

Blei. — Bleisalze geben mit dem Natronsalz und Salzsäure einen fast reinen weifsen Niederschlag, der sich oft erst nach tagelangem Stehen in der Flüssigkeit nur unbedeutend schwärzt. Ein Beweis, dafs hier das Blei nicht als Schwefelblei gefällt wird.

Neutrales salpetersaures Bleioxyd in wässeriger Lösung mit unterschwefligsaurem Natron zusammengebracht, wird als ein weifser Niederschlag gefällt, welcher mit der Flüssigkeit gekocht sich in schwarzes Schwefelblei verwandelt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist bleifrei.

Wismuth. — Wismuthsalze erleiden eine dunkelgraue Fällung in der salzsauren Lösung durch dieses Reagens, und ist die Ausscheidung eben so unvollständig, wie die des Bleies.

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd giebt, mit unterschwefligsaurem Natron zusammengebracht, zuerst eine gelbe

Färbung, beim Erwärmen entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelwismuth. Die Fällung ist eine vollständige.

Cadmium. — Cadmiumsalze werden in der salzsauren Lösung durch unterschwefligsaures Natron weder in der Kälte noch in der Siedhitze gefällt, weſshalb das unterschwefligsaure Natron zur Unterscheidung des Arsens von dem Cadmium anzuempfehlen ist.

Neutrale Cadmiumoxydlösungen geben, mit unterschwefligsaurem Natron gekocht, einen schön gelben Niederschlag von Schwefelcadmium, welcher durch Zusatz von Salzsäure beim Kochen verschwindet und einem reinen Schwefelniederschlag Platz macht.

Unterschwefligsaures Natron als Schwefelwasserstoffquelle. — Setzt man zu verdünnter Salzsäure metallisches Zink und alsdann einige Tropfen der wässerigen Lösung des Natronsalzes, so tritt eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ein. Die Wasserstoffverbindung des Schwefels, welche entwickelt wird, ist wohl gröſstentheils aus der schwefligen Säure, welche aus der unterschwefligen Säure abgeschieden wurde, durch Desoxydation und ein gleichzeitiges Verbinden des ausgeschiedenen Schwefels mit dem sich entwickelnden Wasserstoffgas entstanden. Es scheint, als ob hier der ausgeschiedene Schwefel der unterschwefligen Säure sich minder leicht mit dem Wasserstoffgas im Statu nascenti verbinde, weil er sich in der Flüssigkeit in sich zusammenballenden Flocken ausscheidet. Wird zu einem solchen Gemisch von metallischem Zink, Salzsäure und unterschwefligsaurem Natron eins von den durch das Natronsalz in der salzsauren Lösung nicht fällbaren Metallen gebracht, so werden dieselben mit ihren eigenthümlich characteristischen Farben gerade wie durch Schwefelwasserstoff, gefällt. Bei der Fällung dieser letzteren Metalle (Blei, Cadmium und Wismuth) ist es jedoch nöthig, daſs man die saure Flüssigkeit nicht zu con-

centrirt anwendet, ferner darf man erst das Natronsalz zusetzen, wenn eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas im Gange ist, weil sonst eine zu grofse Menge Schwefel abgeschieden wird.

Mineral-Analysen.

Die Analysen der folgenden Mineralien sind unter meiner Leitung von Herrn Max Böcking aus Bonn gemacht worden. Die nähere Beschreibung derselben findet sich in seiner Dissertation : „Analysen einiger Mineralien. Göttingen 1855."

1) **Platinerz von Borneo.** — Ich verdanke es der Güte des Herrn Waitz aus Bückeburg, der es bei seiner Heimkehr von Java mitgebracht hatte. Ueber das nähere Vorkommen und die Gewinnung hatte er leider nichts in Erfahrung bringen können. Dana giebt in seinem Lehrbuche der Mineralogie an, dafs jährlich 600 bis 700 Pfund Platinerz auf Borneo gewonnen werden.

Dieses Erz ist ein Gemenge von kleinen, meist abgerundeten Platinkörnern, mit Körnchen von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Magneteisen, einem gelblichen, einem fast rubinrothen und einem farblosen, sehr harten Mineral. Die Menge der drei letzteren war zu gering, um ihre Natur bestimmen zu können (Rubin, Topas, Diamant?). Unter den Platinkörnern fand sich ein sehr regelmäfsiges Octaëder und ein Würfel. Zur Analyse wurden die Platinkörnchen sorgfältig ausgelesen. Ihr Gewicht betrug 2 Grm. Sie hinterliefsen bei der Auflösung in Königswasser 3,8 Procent Osmium-Iridium. Die Analyse gab :

Platin	82,60
Iridium . . .	0,66
Osmium . . .	0,30
Gold	0,20
Eisen	10,67
Kupfer . . .	0,13
Osmium-Iridium	3,80
	98,36.

Ob auch die anderen Platinmetalle darin enthalten sind, war bei der kleinen Menge, die zu Gebote stand, nicht möglich auszumitteln.

2) **Buntkupfererz von Coquimbo in Chili.** — Ich erhielt es von meinem Freund, dem Oberbergrath Schwarzenberg zu Cassel. Es besteht aus grofsen derben Massen, hat auf frischem Bruch eine lichte Tombackfarbe, läuft aber sehr schnell violett und stahlblau an. Bei der Auflösung in Königswasser hinterliefs es ein schwarzes Pulver. Als unzerriebene ganze Stücke aufgelöst wurden, zeigte es sich, dafs diese schwarze Substanz aus Krystallen bestand, kurze 6- und 9seitige Prismen mit dreiseitiger Zuspitzung bildend. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dafs es schwarzer Turmalin war, der unsichtbar in dem Erz eingemengt enthalten ist. Seine Menge variirte in verschiedenen Proben; in einer wurden 12 pC. gefunden. Nach Abzug dieses Turmalins wurden in 100 Theilen dieses Buntkupfererzes gefunden:

Kupfer . . .	60,80
Eisen . . .	13,67
Schwefel . .	25,46
	99,93.

Aus den Analysen, welche Plattner von verschiedenen Arten von Buntkupfererz, namentlich vom krystallisirten von Condorra Mine in Cornwall, gemacht hat, zog derselbe den Schlufs, dafs, während der Kupferkies eine Verbindung von 1 At. Halb-Schwefelkupfer mit 1 At. Eisensesquisulfuret ist $= Cu^2S + Fe^2S^3$, das Buntkupfererz auf dieselbe Menge von Eisensesquisulfuret die dreifache Menge von Schwefelkupfer enthalte, also $3\,Cu^2S + Fe^2S^3$ sei. Nach dieser Formel,

welche jetzt allgemein als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung dieses Minerals angenommen wird, mufs es enthalten:

Kupfer	55,58
Eisen	16,36
Schwefel	28,06.

Die Abweichungen in der Zusammensetzung, die sowohl von Plattner als von Anderen bei der Analyse von derben Buntkupfererzen von verschiedenen Localitäten gefunden worden sind, erklärt derselbe mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit daraus, dafs sie von variirenden Beimengungen von Kupferglanz oder Kupferkies oder von beiden zugleich herrühren. Zu dieser gemengten Art mufs demnach, wie man sieht, auch das Erz von Coquimbo gerechnet werden, welches aufserdem noch durch die ansehnliche Menge von unsichtbar eingemengtem Turmalin ausgezeichnet ist.

Was das so auffallende Anlaufen dieses Minerals betrifft, so könnte man annehmen, dafs es in der grofsen Oxydirbarkeit des Eisensesquisulfurets seinen Grund habe, von dem Berzelius gezeigt hat, dafs es in noch feuchtem Zustande, wie man es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat erhält, in wenigen Stunden vollständig in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt wird; allein man sieht dann nicht ein, warum der Kupferkies nicht dieselbe Eigenschaft hat.

Der Versuch, das Buntkupfererz künstlich darzustellen, ist vollkommen gelungen. Es wurden 36 Grm. reines Kupfer und 10,5 Grm. aus Oxyd durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen, also beide in dem Verhältnifs nach obiger Formel, mit einem Ueberschufs von Schwefel unter einer Decke von Kochsalz bei Kupferschmelzhitze zusammen geschmolzen. Der wohlgeflossene spröde Regulus sah im Bruche ganz wie Buntkupfererz aus und lief in feuchter Luft eben so rasch mit denselben Farben an, wie dieses. Nach der Analyse enthielt es auch die richtige Schwefelmenge, nämlich 27,99 Procent. Diese Thatsache zeigt, dafs die Vermuthung, der Kupferkies

könne auf trockenem, das Buntkupfererz aber auf nassem Wege gebildet und diese ungleiche Bildungsweise die Ursache des ungleichen Verhaltens an der Luft sein, nicht begründet ist.

3) **Meteoreisen vom Cap der guten Hoffnung.** — Ich habe dieses Eisen bereits von Dr. Uricoechea analysiren lassen*), allein da hierzu nur Feilspähne von nicht ganz sicherer Abstammung genommen werden konnten, so veranlafste ich Hrn. Böcking, die Analyse mit einem 2,72 Grm. schweren ganzen Stückchen zu wiederholen, welches ich zu diesem Zwecke von Director Partsch in Wien erhalten hatte. Sie stimmt mit der früheren ganz überein :

	Uricoechea :	Böcking :
Eisen	81,20	81,30
Nickel . . .	15,09	15,23
Kobalt . . .	2,56	2,01
Phosphor-Nickel-Eisen	0,95	0,88
Phosphor . . .	0,09	0,08
Kupfer, Zinn, Schwefel	Spur	Spur
	99,89	99,50.

Wie ich schon früher bemerkte, ist es auffallend, dafs dieses an Nickel und Kobalt so reiche Eisen beim Aetzen keine oder nur undeutliche Figuren giebt.

W.

Umwandlung des Toluols in Benzylalkohol und Toluylsäure;

nach *S. Cannizzaro.* **)

Einfach-gechlortes Toluol $C_{14}H_7Cl$, durch mehrmaliges Destilliren des Toluols in einem Strom von trockenem Chlorgas erhalten, ist identisch mit Chlorbenzyl. Beide Körper sieden bei 175 bis 176°, haben bei 0° das spec. Gewicht 1,117 und verhalten sich auch in chemischer Beziehung in ganz gleicher Weise; sie geben z. B. bei Behandlung mit essigsaurem Kali Chlorkalium und essigsaures Benzyl, aus welchem letzteren

*) Diese Annalen XCI, 252.

**) Compt. rend. XLI, 517.

durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung Benzylalkohol (Benzoësäure-Alkohol) dargestellt werden kann. — Läfst man eine alkoholische Lösung von einfach-gechlortem Toluol und Cyankalium sieden, bis sich kein Chlorkalium mehr niederschlägt, und destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab, bis sich der Rückstand in zwei Schichten scheidet, so ist die obere Cyanbenzyl; läfst man dieses anhaltend mit concentrirter Kalilauge sieden, so tritt allmälig unter Ammoniakentwickelung Zersetzung ein, und in der Lösung ist Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$ enthalten.

Beobachtungen über Cystinbildung;

von *F. Toel* in Bremen.

Das Cystin, dieser durch seinen Schwefelgehalt so merkwürdige Körper, der ein Verwandlungsproduct der in den Proteïnstoffen enthaltenen Schwefelverbindung zu sein scheint, ist bis jetzt noch so selten vorgekommen, dafs man über die Umstände, unter denen es sich findet, noch wenige Beobachtungen hat. Als einen Beitrag zu denselben erlaube ich mir den folgenden Fall mitzutheilen, der eine schon mehrere Jahre dauernde Bildung von Cystin bei zwei Schwestern betrifft, und den ich genau zu untersuchen Gelegenheit hatte.

Die eine der Schwestern ist dreifsig, die andere achtundzwanzig Jahre alt. Beide sind im Uebrigen gesund, wohl aussehend und haben in der Gesichts- und Körperbildung grofse Aehnlichkeit mit einander. Die eine ist verheirathet, die andere nicht.

Bei der jüngeren wurde ich auf den Cystingehalt ihres Harns zuerst vor etwa zwei Jahren aufmerksam. Um diese Zeit litt sie an einer Nierenentzündung, die der sie behandelnde Arzt als Nephritis calculosa bezeichnete und behandelte.

Nachdem das eigentliche Entzündungsstadium vorüber war, litt sie noch über ein Jahr lang an mehr oder weniger heftigen Schmerzen in der Gegend der rechten Niere und der Uretheren, die sich bis in's Becken und in die Fufsspitze fortsetzten. Sie verschwanden allmälig während des Gebrauchs von Wildunger Wasser.

Der Harn, besonders der Morgenharn, war anfangs sehr schleimig und setzte beim Stehen in einem Glase schnell einen weifsen Bodensatz ab. Unter dem Mikroscope zeigte es sich, dafs er aus farblosen sechsseitigen Tafeln bestand, ganz so beschaffen, wie das Cystin in Sedimenten beschrieben wird. Die nähere chemische Untersuchung bestätigte, dafs er in der That aus fast reinem Cystin bestand. Auch der Schleim war mit solchen mikroscopischen Cystinkrystallen erfüllt. Der Harn wurde sehr bald alkalisch und übelriechend und setzte während 24stündigen Stehens, besonders wenn die Schmerzen heftiger gewesen waren, eine zweite eiterähnliche Lage ab, die mit Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia angefüllt war.

Nachdem nun die Krankheitssymptome, namentlich die Schmerzen in der Nierengegend, längst aufgehört haben, dauert die Bildung des Cystins noch immer fort, und es bildet sich täglich in dem Morgenharn das Cystinsediment, in dem sich zuweilen auch kleine, stecknadelkopfgrofse Steinchen von gelblicher Farbe finden, die aus Aggregaten von Cystinkrystallen bestehen.

Als Mittel aus vielen Beobachtungen fand ich, dafs täglich mit dem Morgenharn 1 Centigramm Cystin als Sediment ausgeleert wird. Der Tagharn dagegen setzt gar kein oder nur sehr wenig Cystin ab.

Aufser diesem als Sediment sich absetzenden Cystin ist dasselbe aber auch im Harn aufgelöst enthalten. Versetzt man ihn mit Kalilauge, filtrirt die gefällten Phosphate ab, versetzt

ihn darauf mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali und erhitzt, so bildet sich schwarzes Schwefelblei. Albumin enthält dieser Harn nicht, daher diese Reaction nicht diesem zugeschrieben werden kann. Auch enthält er keinen Zucker.

Ganz dieselbe Cystinbildung zeigt sich bei der älteren Schwester; der Harn ist von gleicher Beschaffenheit und setzt täglich in noch reichlicherer Menge ein Sediment von mikroscopischen Cystinkrystallen ab. Auch bei ihr, die im Uebrigen vollkommen gesund ist, gehen zuweilen unter heftigen Schmerzen kleine Cystinsteinchen ab, die gewöhnlich gröfser sind, als bei der jüngeren.

In dem Harn des Vaters und zweier Brüder habe ich bis jetzt kein Cystin gefunden, weder als Sediment noch in Auflösung. Dagegen zeigen sich jetzt bei einer dritten jüngeren Schwester ähnliche Nierenschmerzen, wie früher bei den anderen, und der Harn reagirt auf Cystin, obgleich es sich noch nicht in Substanz absetzt. — Der Harn der Mutter, welche ebenfalls schon seit längerer Zeit bisweilen an Schmerzen in der Nierengegend leidet, setzt zwar kein Sediment ab, reagirt aber ebenfalls deutlich auf Cystin. Endlich soll die Mutter derselben, also die Grofsmutter der oben erwähnten Schwestern, angeblich an einem Nierenleiden gestorben sein.

Das von mir nach und nach gesammelte Cystin ist in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich sowohl in Alkalien als in Säuren. Beim Erhitzen verbrennt es mit grünlicher Flamme und Entwickelung eines ganz eigenthümlichen Geruchs, der besonders beim Schmelzen mit Kalihydrat characteristisch ist.

0,11 Grm. Cystin, so wie es sich aus dem Harn abgesetzt hatte, mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt und die gebildete Schwefelsäure aus der mit Säure neutralisirten Lösung dann durcch Barytsalz gefällt, gaben 0,205 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,4 pC.

Schwefel im Cystin. Nach der Formel $C^6H^7NO^4S^2$ mufs es 26,4 pC. enthalten.

Es schien mir von Interesse zu sein, den Harn auch auf seine gewöhnlichen Bestandtheile zu untersuchen. Ich nahm dazu den cystinhaltigen Harn der jüngeren Schwester. Aus meinen Versuchen glaube ich schliefsen zu können, dafs Harnstoff und Harnsäure darin von der normalen Menge bedeutend abweichen, dafs aber der Gehalt an Chlornatrium, alles gefundene Chlor als Kochsalz berechnet, nicht von dem gewöhnlichen verschieden ist. Die Bestimmungen geschahen zu verschiedenen Zeiten mit dem in 24 Stunden geflossenen Harn.

Er war stets sauer und hatte zwischen 1,015 und 1,022 spec. Gewicht, letzteres war das gewöhnlichere.

Der Rückstand von einer bestimmten Menge im Wasserbade eingedampften Harns betrug zwischen 2,7 bis 4,6 pC. und berechnete sich während 24 Stunden auf 40 bis 50 Grm. Die feuerfesten Bestandtheile betrugen 1,5 pC., täglich zwischen 14 bis 19 Grm.

Den Harnstoff habe ich auf die Weise bestimmt, dafs ich den im Wasserbade erhaltenen Rückstand mit starkem Alkohol auszog, eine bestimmte Menge der alkoholischen Lösung mit Wasser verdünnte, und aus dieser Flüssigkeit den Harnstoff nach Liebig's*) Methode durch abwechselnden Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron bis zur beginnenden gelben Färbung des Niederschlags fällte und aus der erhaltenen Verbindung den Harnstoff berechnete. Der Gehalt desselben schwankte zwischen 0,96 bis 1,91 pC. oder zwischen 14 bis 19 Grm. in 24 Stunden.

Die Harnsäure betrug in 24 Stunden zwischen 0,09 bis 0,24 Grm.

---

*) Diese Annalen, LXXXV, 313.

Um die Menge des täglich ausgeschiedenen Cystins zu finden, bestimmte ich zuerst den Schwefelsäuregehalt in einer bestimmten Menge Harn, dampfte dann eine gleiche Menge desselben ab und verbrannte den Rückstand mit kohlensaurem Natron und Salpeter, bestimmte in der geschmolzenen Masse die Schwefelsäure, zog die zuerst gefundene Menge von der letzteren ab und erhielt auf diese Weise den im Cystin enthaltenen Schwefel als Schwefelsäure, woraus ich den Cystingehalt berechnete; er betrug 1,33 bis 1,5 Grm. in 24 Stunden, woraus zu ersehen ist, dafs bei Weitem der gröfste Theil des Cystins aufgelöst bleibt.

Kochsalz fand ich zwischen 9,4 bis 11,97 Grm. in 24 Stunden.

Der Harn der älteren Schwester gab nahezu dieselben Resultate; ich habe den 24stündigen Harn nur einmal untersuchen können. Das Resultat ist kurz folgendes : Er war ebenfalls sauer und hatte 1,022 spec. Gewicht. Der Rückstand im Wasserbade betrug für den Tag 45,52 Grm.; die feuerfesten Bestandtheile 17,28 Grm.; der Harnstofi 16,7 Grm.; die Harnsäure 0,25 Grm.; das Cystin 1,4 Grm.; der Kochsalzgehalt war etwas gröfser, ich fand 13,33 Grm. in 24 Stunden.

Analyse der Meteorsteine von Mezö-Madaras in Siebenbürgen;

von *F. Wöhler*.

(Aus den Sitzungsberichten der Wiener Academie.)

Aus den Analysen von Fragmenten der Meteorsteine von Mezö-Madaras (gefallen den 4. September 1852), die ich gemeinschaftlich mit Dr. Atkinson vorgenommen habe, geht hervor, dafs diese Steine, wie auch schon die Beschaffenheit

ihres Gefüges hinreichend zeigt und wie es bei den meisten Meteorsteinen der Fall ist, aus einem Gemenge von mehreren Mineralien bestehen.

Ein Hauptgemengtheil ist *gediegenes Eisen* mit einem Gehalte von 7,4 pC. *Nickel* und 0,25 pC. *Kobalt*. Die Menge des Eisens variirt an einzelnen Stellen der Steine; im Mittel beträgt sie 19,60 pC. vom Gewichte des Steins. Es war nicht möglich, dasselbe vermittelst des Magnetes aus dem gepulverten Stein scharf auszuziehen, sondern wir berechneten seine Menge aus dem Volumen von Wasserstoffgas, welches von einer abgewogenen Quantität Stein mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde. Wie alles Meteoreisen, enthält dieses Eisen auch *Phosphor*, dessen Menge zu bestimmen aber, ohne gröfsere Massen von Stein zu opfern, unmöglich war. Es ist nicht passiv, sondern schlägt Kupfer auf sich nieder.

Ein zweiter Gemengtheil ist *Einfach-Schwefeleisen*, welches ebenfalls schon mit blofsen Augen hie und da erkennbar ist, und welches sich aufserdem durch das Schwefelwasserstoffgas verräth, welches die Steine bei der Behandlung mit Salzsäure entwickeln. Wir hielten es nicht für wesentlich, die Menge dieses Schwefeleisens zu bestimmen, da es sichtlich sehr ungleich beigemengt vorkommt.

Ein dritter Gemengtheil ist *Graphit*, der schon nach dem Auskochen des Steins mit Salzsäure in glänzenden Blättchen sichtbar wird. Wir fanden seine Menge zu 0,25 pC.

Die Hauptmasse der Steine besteht aus zweierlei Silicat-Arten, von denen die einen durch Salzsäure zersetzbar sind und damit gelatiniren, die anderen nicht zersetzt werden.

Wie eine mikroscopische Betrachtung zeigte, scheinen die meisten Mineralien, welche in rundlichen Partieen in der dunkeln Grundmasse sitzen, aus den durch Säure unzersetzbaren Silicaten zu bestehen, während die Grundmasse hauptsächlich von den zersetzbaren Gemengtheilen ausgemacht wird.

Abgesehen von der Bestimmung der Wasserstoffgasmenge, welche von dem nickelhaltigen Eisen entwickelt wird, wurden von dem Stein dreierlei Analysen gemacht : Eine Analyse geschah durch Aufschliefsen des Steins mit kohlensaurem Natron bei Glühhitze, wobei die Menge der Kieselsäure direct zu 41,62 pC. gefunden wurde. Eine zweite geschah durch Flufssäure, wodurch sich die Menge der Kieselsäure aus der Differenz indirect zu 43,94 pC. ergab. Das auf diese Weise erhaltene Plus von 2,02 Kieselsäure erklärt sich theils aus der ungleichen Gemengtheit des Steins, theils aus dem unvermeidlichen Verluste bei so vielen Bestandtheilen, welcher sich der aus dem Verlust bestimmten Kieselsäuremenge hinzufügt, theils aus dem Schwefel, Phosphor und Chromoxyd, deren Mengen nicht bestimmt werden konnten. Auf diese Weise wurden, nach den gewöhnlichen bekannten Methoden, in 100 Gewichtstheilen Stein folgende Bestandtheile gefunden :

Gediegen Eisen	18,10
Nickel . . .	1,45
Kobalt . . .	0,05
Graphit . . .	0,25
Magnesia . .	23,83
Eisenoxydul .	4,61
Manganoxydul .	0,28
Thonerde . .	3,15
Kalk	1,80
Natron . . .	2,34
Kali	0,50
Schwefel, Phosphor, Chromoxyd	
Kieselsäure .	43,64
	100,00

Der Versuch, die zweierlei Silicat-Arten von einander getrennt zu erhalten, wurde auf die übliche Weise gemacht, dafs der sehr fein geriebene Stein längere Zeit mit starker Salzsäure erhitzt, der Rückstand vollkommen ausgewaschen und darauf die von den aufgelösten Silicaten frei gewordene

Kieselsäure durch wiederholtes Auskochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen wurde.

Der so erhaltene unlösliche Rückstand, also die Menge der durch Salzsäure unzersetzten Verbindungen, betrug 30,48 pC. (Bei einem zweiten Versuch, wobei die Masse nicht so lange mit kohlensaurem Natron behandelt worden war, wurden 36 pC. erhalten.)

Diese 30,48 Gewichtstheile unzersetzter Rückstand gaben bei der Analyse mit Flufssäure :

		In 100 Theilen :
Magnesia . .	4,660	15,29
Eisenoxydul .	4,643	15,25
Kalk	0,929	3,05
Thonerde . .	0,564	1,85
Natron . . .	0,585	1,91
Kali	0,347	1,13
Graphit . . .	0,250	0,82
Chromoxyd		
Kieselsäure .	18,502	60,70
	30,480.	

Nach Abzug des 19,6 pC. nickelhaltigen Eisens bleiben demnach für die durch Salzsäure zersetzbaren Silicate 50,92 pC. vom Gewicht des Steins, bestehend aus :

		In 100 Theilen :
Magnesia . .	19,170	37,64
Thonerde . .	2,586	5,08
Kalk	0,870	1,70
Natron . . .	1,755	3,44
Kali	0,153	0,30
Kieselsäure . .	26,386	51,84
	50,920.	

Aus diesen Resultaten einen sicheren Schlufs auf die wahre Zusammensetzung der diese Meteorsteine constituirenden Silicate zu ziehen, scheint uns nicht möglich, zumal wenn man bedenkt, dafs der unlösliche Theil Verbindungen enthalten kann, die durch die lange Einwirkung der Säure oder nachher des Alkalis doch partiell zersetzt werden. Vergleicht man die Sauerstoffmengen der beiden vorwaltenden Basen im unlöslichen Theil, nämlich der Magnesia und des Eisenoxyduls, mit

der der Kieselsäure, so findet man, dafs sie sich nahe wie 1 : 3 verhalten, so dafs man vermuthen könnte, die Hauptverbindung des unlöslichen Theils sei nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} MgO \\ FeO \end{matrix}\right\} SiO_3$$

zusammengesetzt, während in dem an Magnesia so reichen löslichen Theil als vorwaltender Bestandtheil ein nach der Formel des Olivins zusammengesetztes Mineral 3 MgO, SiO_3 anzunehmen wäre. Am wahrscheinlichsten ist es, dafs auch in diesen Steinen die Bestandtheile zu den Verbindungen unter einander vereinigt sind, wie sie nach seinen scharfsinnigen Berechnungen und Betrachtungen von Rammelsberg in verschiedenen anderen, ähnlichen Meteoriten angenommen werden.*) Hiernach würde die Hauptmasse der Steine von Mezö-Madaras als ein Gemenge von Olivin, Augit und Labrador zu betrachten sein, enthaltend aufserdem nickelhaltiges gediegen Eisen, Schwefeleisen, Graphit und eine kleine Menge Chromeisenstein.

Ueber den Amylalkohol;
nach *L. Pasteur.* **)

Biot hatte vor einigen Jahren beobachtet, dafs der Amylalkohol die Polarisationsebene des Lichtes dreht. Pasteur hat, hierdurch angeregt, Untersuchungen über diese Substanz ausgeführt, bei welchen sich zuerst herausstellte, dafs der Amylalkohol von verschiedenen Darstellungen ein ungleiches Drehungsvermögen ausübt. Es ergab sich, dafs der nach

*) Dessen Handwörterbuch der Mineral., 2. Supplement, S. 91.

**) Compt. rend. XLI, 296.

gewöhnlicher Art dargestellte Amylalkohol ein Gemenge nach veränderlichen Verhältnissen von zwei isomeren Substanzen ist, von optisch-wirksamem und optisch-unwirksamem Amylalkohol. Diese beiden Körper verhalten sich in allen chemischen Beziehungen gleich; der eine giebt dieselben Producte wie der andere, und dieselben haben Geruch, Löslichkeit, Siedepunkt, spec. Gewicht, Krystallform u. s. w. sehr nahe gleich, obgleich Pasteur in allen diesen Eigenschaften doch kleine Verschiedenheiten gefunden zu haben glaubt. Die Producte des optisch-unwirksamen Amylalkohols sind aber auch alle optisch-unwirksam, die des optisch-wirksamen alle optisch-wirksam, so lange noch in ihnen die Atomgruppe $C_{10}H_{11}$ unverändert enthalten ist.

Als einziges Mittel, den gewöhnlichen Amylalkohol in die isomeren Alkohole zu zerlegen, erkannte Pasteur, damit amylätherschwefelsauren Baryt darzustellen und diesen durch sehr oft wiederholte Krystallisation in einen löslicheren und einen weniger löslichen Theil zu zerlegen. Das Barytsalz der Aetherschwefelsäure des optisch-wirksamen Amylalkohols ist etwa 2½ mal löslicher, als das der Aetherschwefelsäure des optisch-unwirksamen Amylalkohols. Wird aus beiden, übrigens vollkommen isomorphen, Barytsalzen wieder der Amylalkohol dargestellt, so dreht der aus dem löslicheren Barytsalz erhaltene die Polarisationsebene in einer 50 Centimeter langen Röhre um etwa 20° nach links, der aus dem weniger löslichen Barytsalz erhaltene zeigt hingegen kein Drehungsvermögen. Pasteur glaubt noch gefunden zu haben, der optisch-wirksame Amylalkohol habe ein um fast 1 pC. gröfseres spec. Gewicht, als der optisch-unwirksame; ersterer siede bei 127 bis 128°, letzterer bei 129°, und die Mischungen beider zwischen diesen Temperaturen.

Ausgegeben den 15. November 1855.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVI. Bandes drittes Heft.

Ueber die Zersetzung des Wassers durch sehr schwache electrische Ströme, insbesondere durch die Maschinen-Electricität;

von *H. Buff.*

Vor einigen Jahren habe ich Versuche über die Electrolyse der Silber- und Kupferlösungen, des reinen Wassers und der verdünnten Schwefelsäure bekannt gemacht, durch welche die Proportionalität der Stromstärke mit der Zersetzung innerhalb sehr weiter Grenzen bestätigt wurde *). Dieselbe Frage ist seitdem wieder von verschiedenen anderen Physikern und in verschiedenem Sinne erörtert worden. Die allgemeine Geltung des electrolytischen Gesetzes wurde insbesondere hinsichtlich der Wasserzersetzung bestritten. Hierdurch veranlafst war ich ebenfalls wieder auf diesen Gegenstand zurückgekommen **). Mit Hülfe Wollaston'scher Spitzen gelang es, die Zersetzung des Wassers und der wässerigen Lösungen für electrische Ströme sichtbar zu machen, welche, auch wenn sie ganz für die Electrolyse verwendet werden, stündlich doch nicht mehr als etwa den vierten Theil eines Cubikmillimeters Wasserstoff zu liefern vermögen. Diese Schätzung stützte sich auf die Anzeigen

*) Diese Annalen LXXXVI, 1.
**) Diese Annalen XCIV, 1.

einer Tangentenbussole mit langem Multiplicatordraht und auf die Electrolyse des neutralen salpetersauren Silbers.

Die Proportionalität der Zersetzung mit der Stromstärke (diese auf ihr Aequivalent in metallischem Silber zurückgeführt) bewährte sich bis zur Grenze solcher Ströme, durch welche stündlich ungefähr $\frac{1}{50}$ Cubikcentimeter Wasserstoffgas aus dem Wasser geschieden wurde. Die electrolytische Wirksamkeit schwächerer Ströme konnte mit den damals zu Gebote stehenden Hülfsmitteln nicht mehr mit Sicherheit gemessen werden; obwohl, wie schon bemerkt, Zersetzung bei Strömen von weit geringerer Stärke noch immer deutlich sichtbar blieb.

Diese Thatsachen schienen mir wohl geeignet, um die Annahme einiger Physiker, dafs das Wasser einen mefsbaren Theil des galvanischen Stroms physikalisch zu leiten im Stande sei, zu entkräften. Wenn man freilich das Verhalten der durch Reibung erzeugten Electricität in Betracht zieht, wenn man bedenkt, wie aufserordentlich geringe Mengen dieses Fluidums hinreichen, um bedeutende Spannungseffecte hervorzubringen, so könnte man immer noch für möglich halten, dafs ein, allerdings sehr kleiner und durch die Nadel vielleicht gar nicht mefsbarer, aber gleichwohl ein Theil des electrischen Fluidums durch das Wasser in ähnlicher Weise wie durch Metalldrähte geleitet werde. Indessen ist es mir geglückt, auch hinsichtlich dieses Punctes einige Thatsachen zu sammeln, welche, wie ich glaube, wesentlich dazu beitragen werden, den Umfang der Geltung des Faraday'schen Gesetzes zu erweitern.

Wenn man die beiden Conductoren der Electrisirmaschine durch eine Reihe guter Leiter in ununterbrochene Verbindung setzt, so wird bekanntlich der Uebergang beider Electricitäten zu einander so vollständig vermittelt, dafs durch Annäherung der Hand an den einen oder andern der Conductoren,

und dafs selbst durch Berührung Electricität in wahrnehmbarer Menge nicht abgeleitet werden kann; d. h. die Stellung einer unter dem Einflusse des Schliefsungsbogens befindlichen Multiplicatornadel wird durch die Berührung des Conductors mit der Hand nicht merklich verändert. Der durch den Schliefsungsbogen laufende Strom hat also in dieser Beziehung ganz das Verhalten eines galvanischen Stroms angenommen. Mittelst einer Scheibenmaschine von 32 Pariser Zoll Durchmesser der Glasscheibe liefsen sich auf diese Weise Ströme von hinlänglicher Stärke und Dauer erzeugen, um nach den mit galvanischen Strömen gemachten Erfahrungen dem electrolytischen Gesetze gehorchen zu müssen. Wirklich bot die durch Reibungselectricität bewirkte Zersetzung vor einer eigentlich galvanischen Zersetzung, nach dem Urtheil des Auges, nicht die geringste Verschiedenheit, als man destillirtes Wasser in die Stromlinie einschlofs und die Gase sich an Platinspitzen entwickeln liefs. Von dem Wasserstoffpole erhob sich, ganz so wie unter der Einwirkung einer galvanischen Kette, bei gleicher Stromstärke eine ununterbrochene Säule feiner Gasbläschen, während die vom Sauerstoffpole aufsteigende Gaslinie unverkennbar weniger massenhaft war, auch die Folge der einzelnen Bläschen viel deutlicher erkennen liefs.

Als in denselben Schliefsungsbogen, zugleich mit dem Wasser, verdünnte Schwefelsäure, Glaubersalzlösung und Kupfervitriol eingeschaltet wurde, gleichgültig in welcher Ordnung, immer jedoch so, dafs der Uebergang von der einen Flüssigkeit zur andern durch Wollaston'sche Spitzen vermittelt wurde, so verhielten sich die drei erst genannten Flüssigkeiten in ganz gleicher Weise und ganz so wie vorher für das Wasser beschrieben wurde. In der Kupferlösung entwickelte sich Gas nur an dem Sauerstoffpole. Nachdem die Einwirkung zwei Stunden hindurch gedauert hatte, liefs

sich aber an dem negativen Ende sehr deutlich ein Kupferabsatz erkennen. Dieser Vorgang in der Kupferlösung war ohne Zweifel eine rein electrische Zersetzung, und ist auch schon vor vielen Jahren von Faraday (dritte Reihe der Experimentaluntersuchungen) dafür erkannt worden. Man war daher berechtigt, die gleichzeitigen Gasausscheidungen in den andern Flüssigkeiten ebenfalls als electrolytische Processe zu betrachten, um so mehr, als sie mit den durch die Galvanometernadel angezeigten Stromstärken ganz augenscheinlich sich vermehrten und verringerten.

Mit Gewifsheit konnte hierüber freilich nur durch Messungen entschieden werden. Um diese mit Erfolg ausführen zu können, bedurfte es eines geeigneten Mefsrohrs, zu dessen Beschreibung ich mich nun zunächst wenden mufs.

Das Mefsrohr und die Art seines Gebrauchs.

Man hat bisher, wie ich glaube, allgemein angenommen, dafs an der Wollaston'schen Spitze unter der Einwirkung der Maschinenelectricität keine eigentlich electrische Zersetzung des Wassers vor sich gehe, sondern dafs Wasserstoff und Sauerstoff zugleich an demselben Puncte entwickelt werde. Das Auffangrohr für die entbundenen Gase mufste daher den beiden Bedingungen Genüge leisten, sehr kleine Gasmengen mit hinlänglicher Schärfe messen und dieselben hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit prüfen zu können. Glasröhren, welche ich zur Erreichung dieser Zwecke benutzte, sind wie Fig. 1 gestaltet. Der obere, engere Theil, von ungefähr 3 Millimeter Weite und 30 Millimeter Länge, trägt am oberen Ende einen eingeschmolzenen dünnen Platindraht, der etwa 9^{mm} weit in das Innere eindringt, und ringsum frei von der Röhrenwand absteht. Dieser engere Theil des Rohrs bildet den Mefsraum und ist in Millimeter getheilt. Der untere Theil dient gleichsam nur als Träger des Mefs-

Fig. 1.

raums; er ist beträchtlich weiter (10^{mm} Durchmesser), damit man die Wollaston'sche Spitze, ohne eine allzugrofse Vermehrung des Leitungswiderstandes befürchten zu müssen, bis zur Einmündung des engeren Theils einschieben kann. Diese Platinspitze ist aus einem sehr feinen Platindraht gebildet, der an dem einen Ende eines doppeltschenkelig gebogenen, dünnen Glasrohrs eingeschmolzen, und dessen äufserer Theil dann hart am Glase abgeschnitten und so abgefeilt ist, dafs nur noch seine Querschnittsfläche als Austrittspforte für die Electricität frei bleibt. Beide Schenkel des dünnen Glasrohrs sind mit Quecksilber gefüllt, durch welches die Fortleitung nach der andern Seite vermittelt wird. Zwei Mefsröhren der beschriebenen Art sind bei den Versuchen benutzt worden. Sie mögen zur Unterscheidung mit Nr. I und Nr. II bezeichnet werden. Um ihre räumlichen Inhalte genau kennen zu lernen, wurde jede Röhre rein und trocken zuerst leer auf die Wage gebracht, und so viel Gewicht zugelegt, als ungefähr dem Quecksilberinhalte des graduirten Theiles entsprach, sodann dieser mit destillirtem trockenem Quecksilber gefüllt und dafür eine entsprechende Menge der Gewichte von der Wagschaale entfernt. Dann wurden nach und nach Theile des Quecksilbers herausgezogen und jedesmal das erforderliche Ausgleichungsgewicht wieder zugelegt. So erfuhr man, in Quecksilber ausgedrückt, den Inhalt des graduirten Theils, im Ganzen sowohl, wie für verschiedene Unterabtheilungen.

Das Einfüllen des Quecksilbers geschah mittelst eines dünnen, zu einer langen Spitze ausgezogenen Glasrohrs, an dessen anderem Ende eine Caoutchoucblase befestigt war. In dieses Rohr wurde die nöthige Menge Quecksilber eingesogen; senkte man dann die ausgezogene Spitze bis an das geschlossene Ende des Mefsrohrs, so liefs sich durch mäfsigen Druck auf die Blase der graduirte Theil mit Leichtigkeit bis

an das Ende der Theilung so anfüllen, dafs keine Luftblasen zwischen Glas und Quecksilber hängen blieben.

Die Theilung ist nur in ganzen Millimetern aufgetragen. Um aber auch Zwischenabtheilungen wenigstens bis zur Genauigkeit von 0,02 bis 0,03 bestimmen zu können, geschah die Ablesung aus 1 Meter Abstand mittelst eines Cathetometers, das ebenfalls in Millimeter getheilt ist. Der Nonius dieses Mefsinstrumentes zeigte zwar unmittelbar nur $\frac{1}{10}$ Millimeter; da aber mit der Loupe abgelesen wurde, so konnte, wie ich mich durch häufige Wiederholungen überzeugte, ein Irrthum von mehr als 0,02 nicht begangen werden. Viel bedeutendere Fehler konnten in Folge einer veränderten Gestalt der Quecksilberkuppe entstehen. Es wurde defshalb die gröfste Aufmerksamkeit darauf gewendet, dafs die Oberfläche des Quecksilbers bei den verschiedenen Höhen, welche sie einnahm, von der Glaswand stets gleich abgelöst blieb, und der Meniskus immer möglichst einerlei Höhe behauptete. Die Temperatur änderte sich während der Dauer der Messungen nur um einige Zehntel eines Grades. Das Thermometer, welches sie anzeigte, hing dicht neben dem Mefsrohr.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt :

Für das Mefsrohr Nr. I.

Angefüllt bis zum Theilstrich	Gewicht des Quecksilberinhaltes	Volum-Inhalt in Cubik-Millimetern gefunden	berechnet nach Formel (1)	(2)
25,18	2,6564	196,093		
24,00	2,5310	186,835	186,835	
21,09	2,2442	165,664	165,716	
18,25	1,9747	145,770	145,674	146,353
14,15	1,57885	116,548	116,796	116,553
10,32	1,2007	88,634	88,420	88,633
6,49	0,8384	61,890		61,834

Stand des Thermometers : beständig 20°,3 C. Spec. Gewicht des Quecksilbers = 13,5466.

Für das Mefsrohr Nr. II.

Angefüllt bis zum Theilstrich	Gewicht des Quecksilberinhaltes	Volum-Inhalt in Cubikmillimetern gefunden	berechnet nach Formel (1)	(2)
25,00	2,38130	175,782		
23,42	2,19820	162,266	162,267	
20,84	1,94667	143,698	143,698	
18,21	1,69245	124,932	124,931	124,993
15,51	1,43230	105,729	105,794	105,790
11,78	1,06430	78,564		78,916
9,87	0,87880	64,871		64,774

Stand des Thermometers : 20° bis 20°,4; Spec. Gewicht des Quecksilbers = 13,5469.

Beide Röhrenstücke zeigten sich nur auf eine kleine Strecke in der Mitte befriedigend cylindrisch. Um die Theilung in ihrer ganzen Ausdehnung benutzen zu können, sind für die obere und für die untere Hälfte eines jeden Rohrs besondere Interpolationsformeln berechnet worden. Sie gestalteten sich für Rohr I :

1) $V = 186{,}835 - 7{,}42375\,(24 - n) + 0{,}06752\,(24-n)^2 - 0{,}00371\,(24-n)^3$
brauchbar vom 24. bis zum 11. Theilstriche.

2) $V = 122{,}784 - 7{,}32329\,(15 - n) - 0{,}01065\,(15 - n)^2 + 0{,}003476\,(15 - n)^3$
brauchbar vom 5. bis 15. Theilstriche.

Für Rohr II :

1) $V = 102{,}191 + 7{,}06250\,(n - 15) + 0{,}005587\,(n - 15)^2 + 0{,}000358\,(n-15)^3$
brauchbar vom 15. bis zum 24. Theilstriche.

2) $V = 137{,}698 - 7{,}13753\,(20 - n) + 0{,}01725\,(20 - n)^2 - 0{,}00230\,(20 - n)^3$
brauchbar vom 9. bis zum 18. Theilstriche.

Der an dem oberen Ende des Mefsrohrs eingeschmolzene Platindraht entsprach in befriedigender Weise dem erwarteten Zwecke, das in dem Rohr gesammelte Wasserstoffgas mittelst des durchschlagenden Funkens unmittelbar auf seine Reinheit prüfen zu können. Hatte man das Rohr bis zu einem beliebigen Theilstriche mit reinem Wasserstoffgas gefüllt, und liefs dann eine kleine Menge, wenn auch nur $\frac{1}{10}$ eines Theilstrichs Sauerstoff eintreten, so wurde seine Anwesenheit stets durch eine verhältnifsmäfsige Verminderung der Gasmenge angezeigt; doch bedurfte es dazu eines um so

kräftigeren Funkenstromes, je weniger Sauerstoff eingemengt war. Um die Funkenstärke beliebig wechseln zu können, wurde der positive Conductor der Electrisirmaschine mit der einen Kugel eines Funkenmessers verbunden, dessen andere Kugel mit dem eingeschmolzenen Platindrahte in leitender Verbindung stand. Der Funke sprang von dem inneren Ende dieses Drahtes zu der Abschliefsungsflüssigkeit, und wurde durch diese weiter zu dem negativen Conductor geführt.

War der einer gemessenen Wasserstoffmenge zugesetzte Sauerstoff durch den Funkenstrom wieder entfernt worden, so konnte die noch übrige Gasmenge, wenn man wiederholt einige Funken durchschlagen liefs, wohl erwärmt, aber nicht weiter vermindert werden. Wurde jedoch der Versuch erst nach längerer Zeit, z. B. den andern Tag oder nach mehreren Tagen wiederholt, so trat stets eine neue Verminderung ein, eine um so bedeutendere, je längere Zeit unterdessen vergangen war. Man kann hieraus wohl keine andere Folgerung ziehen, als dafs atmosphärischer Sauerstoff durch Diffusion allmälig in den inneren Gasraum gelangte. — Ungeachtet dieses Zuflusses von Aufsen verminderte sich das sich selbst überlassene Gasvolum. Diese Verminderung konnte zwar nicht täglich mit Sicherheit, aber nach Zeiträumen von zwei bis drei Tagen stets auf das Unzweideutigste wahrgenommen werden. Sie blieb nicht aus, auch wenn die flüssige Säule im Glasrohr auf das Sorgfältigste mit Wasserstoff gesättigt worden war. Es ist somit einleuchtend, dafs die Diffusion des Wasserstoffs durch das Wasser trotz seiner geringeren Auflöslichkeit noch rascher vor sich geht, als die des Sauerstoffs. In reinem Wasser ging dieser Austausch am raschesten vor sich; in verdünnter Schwefelsäure weit langsamer, aber doch immer bemerkbar.

Dieses Verhalten beider Gase war allerdings vorherzusehen und ist wohl auch schon mehr beobachtet worden.

Hier wurde hauptsächlich aus dem Grunde darauf hingewiesen, weil es, ganz abgesehen von jeder hypothetischen Annahme, die Unmöglichkeit erkennen läfst, electrolytischen Wasserstoff bei sehr langsam vor sich gehender Zersetzung vollständig als Gas aufzusammeln.

Um die Aufgabe, den durch Ströme von sehr geringer Stärke ausgeschiedenen Wasserstoff zu messen, so genau wie möglich zu lösen, wurden die Mefsröhren zuerst mit reinem, ausgekochtem Wasser, oder, wenn die Zersetzung in verdünnter Schwefelsäure vor sich gehen sollte, mit dieser, zuvor luftfrei gemachten Flüssigkeit gefüllt. Man brachte sie dann in geräumige Glasgefäfse, welche von derselben Flüssigkeit enthielten und richtete sie mittelst geeigneter Halter genau senkrecht. Die beschriebenen Wollaston'schen oder Platinspitzen wurden eingeschoben und man liefs an denselben einen Strom feiner Wasserstoffbläschen entwickeln, während dicke Platindrähte oder Streifen als Sauerstoffpole verwendet wurden. Der gebildete Wasserstoff löste sich anfangs vollständig wieder auf. Nach und nach sammelte er sich aber im oberen Theile des Rohrs und die Flüssigkeit senkte sich endlich unter das Ende des eingeschmolzenen Drahtes. Erst nachdem man sich mittelst des durchgehenden Funkenstroms von der gänzlichen Abwesenheit eingemengten Sauerstoffs überzeugt hatte, begann der eigentliche Versuch. Die Messung des Gasvolums geschah, wie schon bemerkt, aus ein Meter Abstand mittelst eines Cathetometers in der Weise, dafs man die ganzen Volumabtheilungen an dem Rohr selbst ablas, die Bruchtheile aber mit Hülfe des Nonius des Cathetometers bestimmte. Zugleich wurden Temperatur und Barometerstand gemessen. Von dem letzteren mufste jedesmal der meist nicht unbeträchtliche Höhenunterschied des äufseren und inneren Flüssigkeitsspiegels in Abzug gebracht werden. Da bei der geringen Weite der Mefsröhren die Capil-

larerhebung nicht ohne Einflufs bleiben konnte, so wurde dieselbe in einem Rohr von gleicher Weite ein für allemal gemessen und von der über den Spiegel des Gefäfses erhobenen flüssigen Säule jedesmal abgezogen. Dieselbe betrug für reines Wasser 10^{mm}, für die angewendete Schwefelsäure von 1,15 spec. Gewicht nur $5{,}2^{mm}$.

Wasserzersetzung durch galvanische Ströme von sehr geringer Stärke.

Der Grad der Uebereinstimmung, welcher durch Messungen auf diesem Wege erreichbar ist, läfst sich am besten bei der Wasserzersetzung durch galvanische Ströme beurtheilen, weil man hier die Wahl der Stromstärke, sowie die Dauer der Einwirkung fast ganz in der Hand hat.

Als Mittel zur Stromerregung wurde eine constante Kohlenkette benutzt, bei welcher die Salpetersäure durch saures chromsaures Kali, reichlich versetzt mit Schwefelsäure, vertreten ist. Diese Kette wurde mir von meinem Freunde Wöhler empfohlen. — Bei völliger Geruchlosigkeit und grofser Unveränderlichkeit, wenn sie nicht geschlossen ist, fand ich dieselbe für meine Zwecke (schwache Ströme bei lange anhaltendem Gebrauche) vorzugsweise geeignet.

Der Strom dieser Kette wurde durch reines Wasser und durch verdünnte Schwefelsäure, bei einigen Versuchen auch nur durch die eine dieser Flüssigkeiten und zugleich durch das Gewinde der Tangentenbussole geleitet. Der aus der Schwefelsäure sich entbindende Wasserstoff wurde in dem Mefsrohr Nr. I, der aus dem Wasser aufsteigende Wasserstoff in dem Mefsrohr Nr. II aufgefangen.

Die Stromstärke wurde aus dem Mittel der östlichen und westlichen Ablenkung der Nadel abgeleitet. Da indessen diese mittlere Ablenkung im Laufe der einzelnen Versuche nicht unverändert blieb, so wählte ich zur Bestimmung einer

mittleren Stromstärke das in meiner früheren Abhandlung über electrisch-chemische Zersetzung (diese Annalen XCIV, S. 17) beschriebene Verfahren.

Zunächst gebe ich hier die unmittelbaren Resultate der Versuche. Die daraus abgeleiteten Zahlen folgen dann, tabellarisch geordnet.

1) Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure von 1,15 spec. Gewicht. Stand des Gases im Meſsrohr Nr. I bei Beginn des Versuchs $13^{mm},74$. Beim Schlusse nach 35 Minuten $19^{mm},05$. Lufttemperatur $20,5^{\circ}$; Barometerstand, auf 0° reducirt, 333,50 Linien. Die von dem Luftdruck in Abzug zu bringende Flüssigkeitssäule betrug $171 - 5,2 = 165^{mm},8$, entsprechend 6,22 Linien Quecksilber. Demnach wirkliche Pressung des Gases 327,28 Linien.

Das Volum des entwickelten Wasserstoffgases, 37,529 Cubikmillimeter, auf 0° und 336,9 Linien Druck reducirt, beträgt 33,910 Cubikmillimeter. Die mittlere Ablenkung der Nadel während 35 Minuten $64^{\circ},15$.

2) Gleichzeitige Zersetzung der Schwefelsäure und des Wassers.

Dauer des Versuchs	Stand des Gases im Meſsrohr		Temperatur	Barometer reducirt auf 0°	Vom Luftdrucke abzuziehende Flüssigkeitssäule für das Rohr	
Minuten	Nr. I	Nr. II			Nr. I	Nr II *)
0	9,55	11,20	$18^{\circ},8$	332,58	$135,3^{mm}$	$155,3^{mm}$
270	12,50	14,20	18 ,0	332,40	132,3	152,3
440	15,00	16,63	18 ,0	332,17	129,8	149,9

Spannung des Gases im Meſsrohr		Volum des Gases		Volum bei 0° und 336''',9			
Nr. I	Nr. II	Nr. I	Nr. II	Nr. I	dd**)	Nr. II	dd**)
327,51	327,52	83,130	74,668	75,608		67,913	
327,44	327,44	104,668	96,438	95,434	19,826	87,932	20,019
327,30	327,30	122,784	113,724	111,903	16,469	103,650	15,618

*) Der Einfluſs der Capillarerhebung ist bei diesen Zahlen bereits in Abzug gebracht.

**) Die unter dd gegebenen Zahlen-Unterschiede bezeichnen die Menge des entwickelten Wasserstoffgases in Cubikmillimetern bei 0° und unter 336''',9 Druck.

Bestimmung der mittleren Ablenkung der Galvanometernadel.

Verflossene Zeit*)	Mittlere Ablenkungen α	tng α		t . $\frac{\text{tng } \alpha + \text{tng } \alpha'}{2}$
0	9°,1	0,16017		
35	8 ,95	0,15749	0,15883	17,4713
75	9 ,1	0,16017	0,15883	
45	9 ,3	0,16376	0,16197	7,2887
115	10 ,2	0,17993	0,17185	19,7627
270				0,16490 = tng 9° 22′
0	10 ,3	0,18173		
30	10 ,75	0,18986	0,18580	5,5740
40	11 ,5	0,20345	0,19666	7,8660
100	13 ,0	0,23087	0,21716	21,7160
170				0,20674 = tng 11° 41′.

*) Von einer Ablesung der Ablenkung zur andern.

3) Zersetzung der Schwefelsäure und des Wassers.

Dauer des Versuchs Minuten	Stand des Gases im Mefsrohr Nr. I	Nr. II	Temperatur	Barometer red. auf 0°	Vom Luftdruck abzuziehende Flüssigkeitssäule für das Rohr Nr. I	Nr. II
0	8,44	13,88	18°,4	332‴,16	135,7mm	152,6
130	10,88	16,44	19 ,2	332 ,05	133,2	150,1
540	11,86	17,51	18 ,0	332 ,18	132,2	149,0
1090	13,22	18,86	18 ,7	331 ,70	130,9	147,6
1230	17,84	23,44	19 ,5	331 ,36	126,3	143,1

Spannung des Gases im Mefsrohr Nr. I	Nr. II	Volum des Gases Nr. I	Nr. II	Volum bei 0° und 336‴9 Nr. I	dd	Nr. II	dd	Mittlere Ablenkung
327,07	327,16	75,281	94,132	68,470		85,638		
327,06	327,16	92,695	112,380	84,076	15,606	101,965	16,327	15°5′
327,22	327,33	99,903	119,960	91,032	6,956	108,895	6,930	2°15′
326,79	326,89	109,996	129,557	99,860	8,828	117,650	8,755	2°3′
326,63	326,73	141,818	162,415	129,240	29,380	147,010	29,360	23°8′

Die mittleren Ablenkungen der Galvanometernadel wurden auf dieselbe Weise bestimmt, wie in der zweiten Versuchsreihe an einem Beispiele vollständig durchgeführt worden ist.

4) Gleichzeitige Zersetzung der Schwefelsäure und des Wassers.

Dauer des Versuchs Minuten	Stand des Gases im Mefsrohr Nr. I	Nr. II	Temperatur.	Spannung des Gases im Mefsrohr Nr. I	Nr. II
0	18,00	23,32	19°,9	324,53	324,59
920	18,77	24,00	20 ,4	323,51	323,57.

Nach diesen Daten betrug die aus der verdünnten Schwefelsäure entwickelte Menge von Wasserstoffgas, auf 0° und

336''',9 reducirt, 4,200 Cubikmillimeter. Aus dem Wasser wurde in derselben Zeit (920 Minuten) 3,690 gesammelt. Die mittlere Stromstärke während dieser Zeit entsprach einer Ablenkung von 0°,674.

5) Sauerstoff und Wasserstoffentwickelung aus reinem Wasser. Der Sauerstoff wurde im Meſsrohr Nr. I, der Wasserstoff im Meſsrohr Nr. II gesammelt.

Dauer des Versuchs Minuten	Stand des Gases im Meſsrohr Nr. I	Nr. II	Temperatur	Spannung des Gases Nr. I	Nr. II
0	7,85	14,36	19,1	326,84	327,05
305	9,15	18,21	19,5	327,43	327,72
515	10,43	21,58	19,9	327,54	327,90
0	10,43	19,59	19,9	327,54	327,84
150	11,54	22,50	19,7	327,51	327,87

Zeit von einer Beobachtung zur anderen	Entwickelte Gasmenge reducirt auf 0° und 336''',9 O	H	Mittlere Ablenkung
305	8,302	24,910	10° 3'
210	8,228	22,746	12° 53'
150	7,391	19,026	15° 18'

Die Menge des Sauerstoffgases beträgt, wie man sieht, etwa nur $\frac{2}{3}$ von derjenigen, welche sich nach Maſsgabe der Wasserstoffgasentbindung hätte bilden sollen. Ungeachtet aller Vorsicht, welche getroffen worden war, das Wasser vor dem Beginn des Versuches mit Sauerstoff vollständig zu sättigen, war also doch ein Theil des electrisch ausgeschiedenen Sauerstoffs während des Vorgangs der Electrolyse verschwunden.

Tafel über die Resultate der Electrolyse des Wassers, durch electrische Ströme von sehr geringer Stärke.

Nr.	Dauer der Einwirkung Minuten.	Mittlere Stromstärke tng α	Wasserstoffgas aus Schwefelsäure 1,15 sp. Gw.	Wasserstoffgas aus Wasser	Trockenes Wasserstoffgas aus Wasser gefunden	berechnet
1	35	2,06440	33,910			34,354
2	270	0,16490	19,826	20,019	19,599	21,173
	170	0,20674	16,469	15,618	15,361	16,718
3	130	0,26952	15,606	16,327	15,827	16,660
	410	0,03929	6,956	6,930	6,972	7,661
	550	0,03579	8,828	8,755	8,440	9,362
	140	0,42733	29,380	29,360	28,522	28,450
4	920	0,01176	4,200	3,690	3,454	5,746
5	305	0,17728		24,910	24,352	25,710
	210	0,22880		22,746	21,161	22,850
	150	0,27361		19,026	18,593	19,520.

Die in dieser Tabelle vorkommenden Stromstärken sind die Tangenten der beobachteten mittleren Ablenkungsbogen. Als Einheit der Stromstärke gilt demnach ein Strom, durch welchen die Nadel der bei den Versuchen benutzten Tangentenbussole um 45° abgelenkt wird. Dieser Strom, wenn er mit unveränderter Stärke durch eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber geleitet wird, scheidet erfahrungsmäfsig während 100 Stunden 27,63 Milligramm Silber aus. Das Aequivalent dieses Silbergewichtes im Wasserstoff beträgt 2853,34 Cubikmillimeter trockenes Gas bei 0° und 336''',9 Druck. Diese Zahl bildet die Grundlage der in der letzten Spalte der Tabelle enthaltenen, berechneten Gasmengen.

Aus einer Vergleichung der Zahlen, welche in der vierten und fünften Spalte enthalten sind, findet man, dafs selbst unter dem Einflufs so schwacher Ströme, wie diejenigen, um welche es sich hier handelt, aus Wasser dieselbe Wasserstoffmenge wie aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird. Die Gasentbindung blieb auch bei noch schwächeren Strömen und selbst dann noch bemerkbar, als ein einziges Element seinen Strom durch das reine Wasser sendete, und als das Mittel der östlichen und westlichen Ablenkung der Nadel höchstens 0°,1 betrug. Nachdem eine Einwirkung von dieser geringen Stärke zwei Tage hindurch ununterbrochen fortgesetzt worden und die Ablösung kleiner Gasbläschen in regelmäfsiger Folge während dieser Zeit stets deutlich sichtbar geblieben war, hatte sich gleichwohl die Gasmenge (auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reducirt) um 3 bis 4 Cubikmillimeter vermindert, d. h. der Verlust durch Diffusion hatte durch den Gaszuflufs nicht ersetzt werden können.

Die auf den Schmelzpunkt des Eises und den mittleren Luftdruck reducirten Volume des aus Wasser entwickelten Wasserstoffgases erscheinen etwas gröfser, als sie wirklich sind, weil auf den eingemengten Wasserdampf keine Rück-

sicht genommen wurde. Der hierdurch entstandene Fehler läfst sich indessen sehr leicht berichtigen, da man nicht bezweifeln kann, dafs die aus dem reinen Wasser sich erhebenden Gasbläschen bei der bestehenden Temperatur mit Dampf gesättigt waren. Indem man die der jedesmaligen Dampfspannung entsprechende Quecksilbersäule von der unmittelbar bestimmten Pressung des Gases abzog und hiernach das Volum des letzteren für 0° und 336''',9 berechnete, kam man zu den Zahlen der vorletzten Spalte der Tabelle. Sie geben den Betrag der Gasentwicklung allerdings merklich geringer, als die auf den Silberniederschlag gestützte Berechnung. Indessen sind die Unterschiede augenscheinlich von der Entwicklungszeit abhängig und überhaupt nicht gröfser, als man in Folge des *erwiesenen* Verlustes durch Diffusion erwarten durfte.

Wasserzersetzung durch Maschinenelectricität.

Die vorstehenden Versuche über die Electrolyse des Wassers durch sehr schwache Ströme sind mit allen für die vorkommenden Berechnungen nöthigen Einzelnheiten mitgetheilt worden, theils weil sie, ähnlichen Zersetzungsversuchen für stärkere Ströme, welche ich früher bekannt gemacht habe, sich anschliefsend und die aus den letzteren gezogenen Folgerungen in weiterem Umfange bestätigend, ein selbstständiges Interesse zu bieten scheinen; theils auch um den Leser in den Stand zu setzen, sich ein Urtheil über den Grad der Schärfe zu bilden, womit sehr kleine Gasmengen nach dem beschriebenen Verfahren gemessen werden können.

Ich komme nun zu den Versuchen, welche ich anstellte, um die electrolytischen Wirkungen der Maschinenelectricität zu messen.

1) Die beiden Mefsröhren wurden mit reinem, ausgekochtem Wasser gefüllt und in ein weites Glas, das von der-

selben Flüssigkeit enthielt, umgestürzt. Man liefs dann die feinen Glasröhren mit eingeschmolzenen Platinspitzen so eintreten, dafs die Platinspitze unmittelbar an die Stelle gelangte, wo der weitere Theil des Mefsrohrs in den engeren übergeht. Beide Spitzen wurden hierauf mit den Polen einer galvanischen Kette so verbunden, dafs in dem Rohr I sich Sauerstoff, in dem Rohr II Wasserstoff entwickeln mufste. Nachdem die Flüssigkeit in beiden Mefsröhren unter die Enden der eingeschmolzenen Platindrähte herabgesunken war und man sich von der Reinheit des Wasserstoffs im Rohr II überzeugt hatte, wurde die galvanische Kette entfernt; dafür der positive Conductor der Electrisirmaschine mit der Platinspitze des Rohrs I, der negative Conductor mit der Spitze des Rohrs II verbunden, endlich die Scheibe der Maschine in eine möglichst gleichförmige, rotirende Bewegung gesetzt und darin eine gewisse Zeit erhalten. Das Volum der entwickelten Gase wurde auf die oben beschriebene Weise gemessen.

Dauer der Drehung	Stand des Gases im Mefsrohr		Temperatur	Barometerstand reduc. auf 0°	Vom Luftdruck abzuziehende Wassersäule	
Minuten	Nr. I	Nr. II			Nr. I	Nr. II
0	6,84	9,72	21°,7	329,00	141,91mm	134,03
60	7,65	11,90	21 ,4	328,33	141,10	131,85
120	8,47	14,07	21 ,2	327,81	140,28	129,68
180	9,20	16,30	20 ,8	327,49	139,55	127,45

Spannung des Gases		Volum des Gases		Volum bei 0° und 336''',9				Trockenes Wasserstoffgas	
Nr. I	Nr. II	Nr. I	Nr. II	Nr. I	dd	Nr. II	dd	Nr. II	dd
324,38	324,64	64,216	63,640	57,276		56,810		55,245	
323,74	324,04	69,778	79,790	62,180	4,904	71,163	14,353	69,240	13,995
323,24	323,59	75,491	95,498	67,213	5,033	85,120	13,957	82,835	13,595
322,95	323,34	80,637	111,390	71,825	4,612	99,344	14,224	96,740	13,905
					14,549		42,534		41,495

Das in dem Mefsrohr Nr. II angesammelte Gas, eudiometrisch geprüft, verhielt sich wie reines Wasserstoffgas. Hierdurch ist erwiesen, dafs die vom einen Conductor zum andern in ununterbrochener Schliefsung geleitete Reibungselectricität auf

das Wasser ganz so, wie ein galvanischer Strom einwirkt. In der Zeit von 180 Minuten hatten sich 14,549 Cubikmillimeter Sauerstoff und 42,534 Wasserstoff, beide Gase im feuchten Zustande gemessen, entwickelt. Das Volum des Sauerstoffs ist nur $\frac{2}{3}$ von der dem Wasserstoff proportionalen Menge. Ganz dasselbe war unter ähnlichen Verhältnissen bei der Einwirkung schwacher galvanischer Ströme gefunden worden. Als trockenes Gas berechnet, beträgt die Menge des in 180 Minuten entwickelten Wasserstoffs nur 41,495 Cubikmillimeter. Ein galvanisch-electrischer Strom, welcher in derselben Zeit dieselbe Wasserstoffmenge liefern sollte, würde, mit Rücksicht auf den kleinen Verlust durch die Diffusion, die Nadel der Tangentenbussole um 26° oder etwas darüber ablenken müssen. Eine directe Bestimmung des mittleren Ablenkungsbogens liefs sich für eine längere Umdrehungszeit mit einiger Genauigkeit nicht ausführen; weil die Ausgiebigkeit der Scheibe bei fortgesetztem Drehen und in dem Mafse, als sich ihre Temperatur erhöht, bald sehr auffallend abnimmt. So war die Nadel von der anfänglichen Ablenkung von 42° schon nach 6 Minuten auf 34°, nach 12 Minuten auf 28° und nach einer halben Stunde ununterbrochenen Drehens sogar bis auf 12° heruntergegangen. Bestäubung der Scheibe, sowie Abnutzung des Reibzeugs sind allerdings nicht ohne Einflufs hierauf. Von ungleich gröfserer Bedeutung scheint jedoch eine mit der Erwärmung des geriebenen Glases eintretende Veränderung seines Oberflächenzustandes zu sein; denn es bedurfte nur, die Scheibe einige Zeit der Ruhe zu überlassen, um ihre anfängliche Kraft fast vollständig wieder zu erhalten.

2) Gleichzeitige Zersetzung des reinen Wassers und der verdünnten Schwefelsäure von 1,15 spec. Gewicht. Der Wasserstoff aus der letzteren Flüssigkeit sammelte sich in dem Mefsrohr I. Als Sauerstoffpole wurden in beiden Flüssigkei-

ten Platinstreifen benutzt, so dafs Sauerstoff gasförmig nirgends zum Vorschein treten konnte.

Dauer der Drehung Minuten	Stand des Gases im Mefsrohr Nr. I	Nr. II	Temperatur	Barometerstand reduc. auf 0°	Vom Luftdruck abzuziehende Flüssigkeitssäule Nr. I	Nr. II
0	10,85	13,87	17°	335''',00	124,13mm	151,33mm
30	12,28	15,27	17,4	334 ,80	122,70	149,93
60	13,55	16,61	17,1	334 ,68	121,43	148,59
90	14,98	18,04	17,2	334 ,68	120,00	147,16

Spannung des Gases Nr. I	Nr. II	Volum des Gases Nr. I	Nr. II	Volum bei 0° und 336''',9 Druck Nr. I	dd	Nr. II	dd
330,35	330,07	92,478	94,060	85,366		86,748	
330,20	329,92	103,026	104,075	94,924	9,558	95,812	9,064
330,13	329,84	112,387	113,583	103,640	8,716	104,640	8,824
330,18	329,89	122,641	123,723	113,320	9,680	113,970	9,380
					27,954		27,268.

Aus der Schwefelsäure war in 90 Minuten 27,954, aus dem Wasser in derselben Zeit 27,268 Cubikmillimeter Wasserstoffgas entwickelt worden. In beiden Mefsröhren zeigte sich dieses Gas ganz frei von Sauerstoff.

Aus dem Wasser erhob sich das Gas in Form eines Stroms äufserst feiner Bläschen, während es in der Schwefelsäure mehr zu dicken Blasen anschwoll, die sich mühsam von der Platinspitze losrissen. Dieser Umstand mag die an und für sich etwas stärkere Auflöslichkeit des Wasserstoffs im Wasser befördert haben. Uebrigens sind sich die aus beiden Flüssigkeiten entwickelten Gasmengen so nahe gleich, dafs die Natur des Vorgangs, wohl unbedenklich als die eines rein electrolytischen bezeichnet werden kann.

3) Diese Uebereinstimmung in der Stärke der Zersetzung hörte sogleich auf, als der Funkenmesser in den leitenden Kreis eingeschaltet wurde und die Electricität von dem positiven Conductor zu den Zersetzungs-Bechern mit starker Spannung übertrat. Man erhielt dann nicht nur mehr Gas als vorher, sondern auch aus beiden Flüssigkeiten in ungleichen Mengen. In beiden verhielt es sich als ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff. Bei diesem bekannten, zuerst

von **Wollaston** beobachteten Vorgange ist die Zersetzungs-Menge viel weniger von der Stromstärke als von der Schlagweite abhängig, oder, was dasselbe ist, von der Schnelligkeit, womit eine gegebene Electricitätsmenge ihren Abflufs durch die Platinspitze nehmen mufs. Auch war es nöthig, die Spitze in dem Mefsrohr Nr. II, welches das reine Wasser enthielt, bis in die Nähe der unteren Einmündung herabzurücken, weil sonst die Bewegung der Electricität zu sehr verzögert wurde und die Erscheinung den gröfsten Theil ihrer Eigenthümlichkeit verlor. In dem mit Schwefelsäure angefüllten Mefsrohr war die Stellung der Spitze ganz ohne Einflufs. Bei den folgenden Versuchen war die Platinspitze im Mefsrohr Nr. II dem unteren Rande des Rohrs so nahe gebracht, wie nur immer möglich, ohne dafs von den nach allen Richtungen umhergeschleuderten Gasblasen verloren ging. Die Spitze im Rohr Nr. I stand wie früher an der Einmündung des engeren Theils. Der Abstand der Kugeln des Funkenmessers betrug 20 Millimeter. Die Electricität drang durch Platinstreifen in die Flüssigkeiten ein, und zwar einmal zuerst durch das Wasser, das anderemal zuerst durch die verdünnte Säure. Die Platinspitzen dienten in beiden Fällen als negative Pole. An beiden Spitzen hätte sich also der gewöhnlichen Ordnung nach nur Wasserstoff entwickeln sollen.

Als die Electricität zuerst durch das Wasser strömte, vermehrte sich das Gas im Mefsrohr II, nach 4 Minuten Drehungszeit von 19,18 auf 21,04, und wurde dann mittelst des durchschlagenden Funkens wieder auf 20,04 vermindert. Ueber der Schwefelsäure, im Mefsrohr I, vermehrte sich das Gas von 15,39 auf 15,73 und wurde durch den Funken wieder bis zu 15,53 reducirt.

Aus dem Wasser hatten sich hiernach 13,294 Cubikmillimeter Gas, aus der Schwefelsäure gleichzeitig nur 2,408 ent-

wickelt. In dem ersten Gasgemenge befand sich 6,137, in dem zweiten 0,991 überschüssiges Wasserstoffgas.

Als der Strom zuerst durch die Schwefelsäure ging, vermehrte sich das Gas über dem Wasser von 20,04 auf 22,23 und wurde dann wieder durch den Funken auf 21,11 reducirt. Im Meſsrohr I vermehrte sich das Gas von 15,53 auf 15,97, wovon nach dem Funkendurchgang 15,69 übrig blieb. Dauer der Drehung wie vorher 4 Minuten.

Das Wasser hatte also dieſsmal 15,708, die Schwefelsäure 3,116 Cubikmillimeter geliefert, und das eine Gasgemenge lieſs 7,660, das andere nur 1,133 überschüssigen Wasserstoff zurück. Die Lufttemperatur während dieser Versuche war 18°, der Barometerstand 333''',81.

In beiden Versuchen war, wie man sieht, die Gasentwicklung im Wasser auffallend stärker, als in der Säure. Der electrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff hätte nach dem Verhältniſs der vorhergehenden Messungen ungefähr 1,25 Cubikmillimeter betragen können. Etwas weniger als diese Menge war in der That in dem, die Schwefelsäure enthaltenden Rohr zurückgeblieben. Die ungleich gröſsere überschüssige Wasserstoffmenge im Rohr II erklärt sich aus dem längeren Wege, welchen das aufsteigende Gas zurücklegen muſste, wodurch ein Theil des beigemengten Sauerstoffs im Wasser aufgelöst wurde.

In dem Schwefelsäurerohr war dieser Grund eines Sauerstoffverlustes nicht vorhanden. Der im Rohr I überschüssig gebliebene Wasserstoff beweist daher, daſs an dem negativen Pole in der That mehr Wasserstoff als Sauerstoff ausgeschieden worden war. Auf demselben Wege habe ich mich überzeugt, daſs an einer als positiver Pol benutzten Platinspitze Sauerstoff im Ueberschusse ausgeschieden wurde. Ich schlieſse hieraus, daſs das Wollaston'sche Phänomen zusammengesetzter Art ist. Das Wasser wird zugleich electrisch zersetzt

und mechanisch in seine Bestandtheile zerrissen. Die eine dieser Wirkungen ist der Stromstärke proportional, während die Intensität der anderen von der Geschwindigkeit abhängig ist, womit eine gegebene Electricitätsmenge den Leitungswiderstand der Flüssigkeit überwinden und dadurch an dem Uebergangspuncte die Temperatur derselben erhöhen mufs. Das reine Wasser bietet der bewegten Electricität den gröfseren Widerstand, es wird daher stärker erhitzt und in gröfserem Verhältnisse als die Schwefelsäure mechanisch zersetzt, während die gleichzeitige electrische Zersetzung in beiden Flüssigkeiten wahrscheinlich gleich bleibt.

Das Auftreten des mechanischen Effectes ist stets durch eine Lichtentwicklung an der Platinspitze bezeichnet. Wenn die Schlagweite wenigstens 2 bis 3 Centimeter betrug, drang aus der in reines Wasser getauchten Spitze eine züngelnde, carmoisinrothe Flamme hervor, welche sich nach verschiedenen Richtungen in feine Lichtfäden verzweigte. Zugleich wurde das gebildete Gas mit grofser Kraft ringsum zerstreut.

Waren zwei Spitzen in das Wasser getaucht, die eine mit dem negativen Conductor verbunden, die andere durch den wechselseitigen Abstand der Kugeln des Funkenmessers von dem positiven Conductor isolirt, so zeigte sich bei genügender Spannung an beiden das ausströmende Licht. Doch waren Licht und Gasentwicklung an derjenigen, welche den negativen Pol vorstellte, sehr auffallend gröfser als an der anderen. Von beiden erhob sich übrigens ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff. Rückte man die eine Spitze gegen die andere, so verstärkte sich die Lichtentwicklung mehr und mehr, bis endlich ein Strom blendend weifser Funken zwischen beiden überging. Als der Raum zwischen den Kugeln des Funkenmessers 35 Millimeter betrug, bildete sich diese glänzende Lichterscheinung schon bei 12 bis 15 Millimeter gegenseitigem Abstande der Spitzen.

Ein geringer Zusatz von Schwefelsäure zu dem Wasser unterbrach alsbald die Funkenbildung, so dafs dieser Versuch in sehr charakteristischer Weise die Ungleichheit des Leitungswiderstandes beider Flüssigkeiten dem Auge anschaulich macht.

4) Dafs die electrolytische Wirkung der sich entladenden gespannten Electricität bisher fast ganz übersehen wurde, begreift sich leicht, wenn man ihren quantitativen Effect mit dem der mechanisch herbeigeführten Zersetzung des Wassers vergleicht. Beispielsweise mögen hier einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche eine Stelle finden.

Abstand der Kugeln des Funkenmessers Millimeter	Dauer der Drehung Minuten	Gasmenge in Cubikmillimetern wirklich erzeugt	auf gleiche Dauer der Drehung reducirt
0	12	1,958	1,958
10	12	9,570	9,570
20	6	23,345	46,690
30	3	25,738	102,952
35	3	26,173	104,692
0	12	1,813	1,813

Die Zahlen der letzten Spalte dieser kleinen Tabelle zeigen übrigens nur annähernd die Gröfse der Unterschiede, denn es ist einleuchtend, dafs mit der Zunahme der Spannung diejenige Electricitätsmenge, welche für gleiche Entwicklungszeit ihren Abflufs durch die Platinspitze und durch das Wasser richtete, mehr und mehr abnehmen mufste.

Bei diesen Versuchen diente als positiver Pol ein Platindraht. An demselben kam nicht eine einzige Gasblase zum Vorschein. Doch zeigte er sich mit Sauerstoff polarisirt. Also nur der von der Erhitzung abhängige Zersetzungseffect, welcher eine bestimmte Beschaffenheit der Uebergangsstelle erfordert, war hier ausgeblieben.

5) Die Polarisation eines eingetauchten Platindrahtes, und zwar im positiven oder negativen Sinne, je nach der Rich-

tung des eingeführten Stroms, habe ich stets in gleicher Weise beobachtet, mochte nun die Electricität der Maschine ohne alle merkliche Spannung, oder in Form der kräftigsten Funken, die sich hervorbringen liefsen, in den leitenden Kreis eintreten. Selbst als der Funke unmittelbar in das Wasser überschlug oder aus demselben austrat, also nur ein Platindraht eintauchte, wurde dieser, so wie es seine Stellung erforderte, polarisirt.

War der eingetauchte Draht in Glas eingeschmolzen und nur ein Punct seines Endes mit dem Wasser in Berührung, so zeigte sich an demselben, so oft starke Funken in das Wasser sprangen, das vorher beschriebene, von Wollaston beobachtete Zersetzungsphänomen. Hatte man aber eine feine Spitze, z. B. die Spitze einer Nähnadel als Ende des Conductors gegen die Oberfläche des Wassers gerichtet, so dafs sich die Electricität in Form eines ununterbrochenen Stroms feiner divergirender Lichtfäden in die Flüssigkeit ergiefsen mufste, so erhob sich von der Wollaston'schen Spitze ein regelmäfsiger Strom sehr kleiner Gasblasen, deren Menge bei allmäliger Entfernung der Spitze des Conductors zwar abnahm, indessen selbst bei 25 Centimeter Abstand der Spitze von der Oberfläche des Wassers für das Auge noch immer den Eindruck eines zusammenhängenden Gasfadens erzeugte.

Bei den folgenden Versuchen befand sich das zugespitzte Ende des positiven Conductors einmal während 60 Minuten in einem Abstande von 10^{mm}, dann während 30 Minuten in einem Abstande von 5^{mm} vom Wasserspiegel; der negative Conductor der Maschine war mit der Erde und zugleich mit der Platinspitze des Mefsrohrs II in Verbindung gesetzt. Die Platinspitze drang bis in den engeren Theil des Rohrs.

Dauer der Drehung	Stand des Gases im Mefsr. II	Temperatur	Barometerstand	In Abzug kommende Wassersäule	Spannung des trockenen Gases	Volum des trockenen Gases	dd
0	10,25	16,5	330,30	101,85	323,46	61,210	
60	11,70	17,0	333,34	100,40	323,35	70,764	9,554
90	12,47	17,4	333,36	99,63	323,23	75,761	4,997

Das entwickelte Gas, in dem einen Falle 9,554, in dem andern 4,997 Cubikmillimeter, war reiner Wasserstoff. Da dieses Gas sich entwickelt hatte, obschon der positive Pol gar nicht in die Flüssigkeit eintauchte, so wird man zu der Annahme genöthigt, dafs eine entsprechende Sauerstoffmenge an der Oberfläche des Wassers ausgeschieden worden war. Die Fähigkeit electrisirter Luft, die Rolle einer Electrode übernehmen zu können, ist schon von Faraday in der fünften Reihe seiner Experimentaluntersuchungen *) für den Fall der Zersetzung von Salzlösungen nachgewiesen worden. Die so eben beschriebenen Versuche, gleich wie die folgenden, zeigen zunächst nur dasselbe Verhalten an der das reine Wasser begrenzenden Luftschicht. Sie beweisen aber dadurch, dafs die Electricität das Wasser, welches ihr als Leiter dient, stets *electrolytisch* zerlegt, in welcher Menge und mit welcher Spannung sie in dasselbe eintreten mag.

6) Der negative Conductor wurde mit dem eingeschmolzenen Drahte des Rohrs II verbunden, während der positive mit einem in das Wasser eintauchenden Platinstreifen metallisch zusammenhing. Der horizontale Faden des Fernrohrs (des Cathetometers) tangirte beim Beginne der Drehung mit 20,89 der Theilung des Mefsrohrs; nach 12 Minuten fortgesetzter Drehung und nachdem das Gleichgewicht der Temperatur sich vollständig wieder hergestellt hatte, mit 21,33 der Theilung. Der Gasgehalt des Mefsrohrs hatte sich hiernach bei gleichem Druck und gleicher Temperatur um 3,157 Cubikmillimeter vermehrt, ungeachtet das untere Ende des im Mefsrohr eingeschmolzenen Platindrahts ungefähr 9 Millimeter von der flüssigen Kuppe abstand und die austretende Electricität diesen Zwischenraum unter fortdauernder Lichtent-

*) Pogg. Ann. XXXII, 405.

wicklung überspringen mufste. Das Gas war zu Anfang und nach Beendigung des Versuchs nur Wasserstoff; d. h. der zum Zwecke der eudiometrischen Prüfung durchschlagende Funken bewirkte keine Veränderung des Volums.

Die Richtung des Stroms wurde jetzt umgekehrt, d. h. man verband den positiven Conductor mit dem äufseren Ende des eingeschmolzenen Drahts, den negativen Conductor mit dem Platinstreifen. Wieder nach 12 Minuten fortgesetzter Drehung und vollständiger Abkühlung des während der Dauer des Lichtstroms stark erwärmten Gases, hatte sich die Kuppe der Flüssigkeit bis zu 20,91 erhoben. Es war also fast eben so viel Gas verschwunden, als vorher sich gebildet hatte. Es mufste sich demnach an der Oberfläche des Wassers Sauerstoff entwickelt haben, der sich jedoch in Folge der starken Erwärmung mit dem vorhandenen Wasserstoff sogleich wieder zu Wasser verband.

Man erhielt im Wesentlichen denselben Erfolg, wenn man den in das Wasser eintauchenden Platinstreif mit einer Wollaston'schen Spitze vertauschte. War der positive Conductor mit dieser Spitze in ununterbrochene Verbindung gesetzt, so erhob sich von derselben ein regelmäfsiger Gasstrom. Waren beide durch den Funkenmesser getrennt, so entstand das Wollaston'sche Phänomen. Im Mefsrohr wurde in beiden Fällen nur Wasserstoff erzeugt.

7) Die mit dem positiven Conductor verbundene Platinspitze wurde unter das Mefsrohr Nr. I geschoben, dessen oberes Ende man zuvor theilweise mit Sauerstoff gefüllt hatte. Das von der Spitze sich erhebende Gas war ebenfalls reiner Sauerstoff, mochte nun der negative Conductor mit einer in das Wasser eintauchenden Platinplatte zusammenhängen, oder mit zugespitztem Ende gegen die Wasseroberfläche gerichtet sein. Man verknüpfte jetzt den negativen Conductor mit dem äufseren Ende des in das Mefsrohr eingeschmolzenen Platin-

drahts. Das innere Ende dieses Drahts stand nur 1,5 Millimeter über der Kuppe des Wassers, so dafs der Uebergang der Electricität nur wenig gehemmt werden konnte. Doch zeigte das Drahtende während des Drehens der Scheibe im Dunkeln ein schwaches Leuchten. Zugleich erhob sich von der Wollaston'schen Spitze ein Gasstrom. Nach 12 Minuten Drehung hatte sich die Flüssigkeit vom Puncte 6,81 bis zum Puncte 7,46 der Theilung gesenkt, entsprechend einer Gasmenge von 4,45 Cubikmillimeter. Diese Gasmasse war beträchtlich mehr, als auch bei der besten Schliefsung an Sauerstoff in derselben Zeit sich hätte an der Platinspitze entwickeln können. In der That war es ein Gemenge Sauerstoff und Wasserstoff, denn als man einige schwache Funken durchschlagen liefs, erhob sich die Oberfläche des Wassers wieder bis zum Theilungspuncte 6,64. Offenbar hatte sich also Wasserstoffgas an der Berührungsfläche von Luft und Wasser, sein Aequivalent Sauerstoff an der Platinspitze entwickelt. Von letzterem war dann ein Theil im Wasser aufgelöst worden.

Die Entbindung eines Stroms sehr feiner Sauerstoffblasen von der Platinspitze wird selbst bei gänzlicher Unterbrechung des leitenden Zusammenhangs des negativen Conductors mit dem Wasser sogleich bemerkbar, wenn man nur die Fläche der Hand oder irgend einen andern Leiter über das Wasser hält, und zwar in einem solchen Abstande, dafs ein Ueberschlagen von Funken gar nicht eintreten kann. Offenbar mufs in diesem Falle die schwach electrisirte Luft die Rolle der negativen Electrode übernehmen und an allen Puncten der Wasseroberfläche die Ausscheidung von Wasserstoff bewirken; denn es ist einleuchtend, dafs die mit Electricität behafteten Lufttheilchen nach allen Richtungen, welche ihnen offen stehen, den Zutritt zu dem Wasser suchen werden. Also selbst die so überaus kleinen Electricitätsmengen, für

welche einzelne Lufttheile die Träger bilden, wenn sie genöthigt werden, ihren Weg durch das Wasser zu nehmen, wirken electrolytisch auf diese Flüssigkeit.

Durch die vorstehenden experimentellen Belege ist, wie ich glaube, überzeugend dargethan, dafs derjenige Bruchtheil eines electrischen Stroms, welcher möglicher Weise durch das Wasser ohne dasselbe zu zersetzen, geleitet werden kann, weit innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, welche auch bei den feinsten Gewichts- und Raumesmessungen nicht vermieden werden können; ja man darf behaupten, dafs dieser Bruchtheil selbst weniger beträgt als die geringe Electricitätsmenge, womit ein isolirter Leiter von dem Umfange eines Lufttheilchens mit wahrnehmbarer Spannung beladen werden kann.

Die Frage über die Möglichkeit des Bestehens einer eigenthümlichen, derjenigen der Metalle ähnlichen Leitfähigkeit des Wassers kann demnach nur noch ein theoretisches Interesse in Anspruch nehmen und wird wohl auch nur vom theoretischen Standpuncte aus beantwortet werden können. Die Gründe, welche mich bestimmten, das electrolytische Gesetz, so weit es sich auf Electrolyte im flüssigen Zustande bezieht, als absolut geltend zu betrachten, sind bereits in einer früheren Abhandlung *) erörtert worden. Sie scheinen mir mit den Grundsätzen der Volta'schen Theorie im innigsten Zusammenhange zu stehen.

Den wesentlichen Inhalt der hier beschriebenen Versuche habe ich bereits zu Anfang März dieses Jahres Faraday mitgetheilt und hatte die Freude, zu erfahren, dafs er dadurch veranlafst wurde, sich über meine Versuche sowohl, wie über seine gegenwärtigen, durch zwanzigjährige Erfahrungen geprüften Ansichten über die eigenthümliche Leitfähigkeit des Wassers ausführlich auszusprechen **).

*) Diese Annalen XCIV, 1.

**) Phil. Magaz. X, 98, sowie auch briefliche Mittheilungen.

So weit die Frage eine experimentelle Beantwortung zuläfst, betrachtet Faraday hauptsächlich die Versuche, bei welchen die eine der metallischen Electroden in der Luft, oder in einem Gase über der Wasserfläche sich befand, als streng beweisend gegen jede Schwierigkeit, die ihm geblieben war, und zwar aus dem Grunde, weil bei dieser Form des Versuchs die Intensität des Stroms an der Wasseroberfläche wahrscheinlich sehr gering war, während da, wo feine Spitzen oder Wollaston'sche Drähte angewendet werden, die Intensität an der Uebergangsstelle mit der Feinheit der Spitze zunimmt. Indessen, bemerkt Faraday dann weiter, habe ich stets die Entladung durch blofse Leitung, insofern diese überhaupt vorhanden, als sehr klein und für gewöhnliche Beobachtungen als unmerklich betrachtet; aber ich nehme noch Anstand, unbedingt dem Satz beizustimmen: „keine Leitung ohne Zersetzung", und dieses zwar mit Rücksicht auf das Verhalten der Electrolyte im festen Zustande. Solche Körper, wie Wasser, salpetersaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlorblei und zahllose andere, die zu den Electrolyten gehörend im flüssigen Zustande electrolysirbar sind, widerstehen im festen Zustande der Zersetzung. Gleichwohl leiten sie gespannte Electricität; und wenn sie diefs zu thun vermögen, so neige ich mich zu der Ansicht, dafs sie auch Electricität von niederer Spannung leiten können, wenn auch in sehr geringem Grade. Wenn nun das Leitungsvermögen für die stärker gespannte Electricität ohne Zersetzung stattfindet, so wird ein solches Vermögen für Electricität von niederer Spannung ebenfalls vorhanden sein können.

Wenn das Eis weit unter seinem Gefrierpuncte ein Leiter für gespannte Electricität ist, so schliefse ich, dafs es im geeigneten Verhältnisse ein Leiter für noch so gering gespannte Electricität sei; und ist das Eis ein solcher Leiter ohne Zersetzung, so bin ich genöthigt, nur mit Vorbehalt der

Behauptung zuzustimmen, dafs das Wasser unmöglich auf ähnliche Weise leiten könne.

Es ist möglich, dafs in allen diesen Fällen *der feste Electrolyt zersetzt wird.* Es sollte mich freuen, wenn es mit den geschmolzenen und wieder fest gewordenen Nitraten, Chloriden und ähnlichen Körpern so wäre, es würde dadurch beinahe jede Schwierigkeit gehoben werden, die mir noch bleibt.

Zu den Körpern, welche Faraday hier bezeichnet, dürfte wohl auch das Glas zu zählen sein. Jedenfalls ist man berechtigt, Glas im geschmolzenen Zustande als eine Masse zu betrachten, welche Electrolyte in Auflösung enthält. Das Glas leitet die Electricität lange bevor es bis zum Schmelzen erhitzt worden, und es ist erwiesen, dafs es im erwärmten, aber noch festem Zustande in um so auffallenderem Grade, je besser es leitet, die electrische Polarisation erfährt *). Kann man nun diese Polarisation vielleicht nicht geradezu als einen Zersetzungsprocefs bezeichnen, so ist es doch diejenige Erscheinung, welche der wirklichen electrischen Zersetzung immer vorausgehen mufs, und für Ströme von geringer Stärke sogar häufig der einzige sichtbare Ausdruck für die beginnende Zersetzung. Bei festen Körpern bildet sie, wie ich glaube, den einzigen einer Zersetzung verwandten Vorgang, welcher unter dem Einflufs des Stroms denkbarer Weise eintreten kann. Die Polarisation des Glases ist überdiefs eine tief eingreifende Erscheinung. Legt man mehrere dünne Glasplatten aufeinander, so werden nicht nur die äufseren, sondern, allerdings mit abnehmender Stärke, auch die inneren polarisirt. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur kann das Glas diese Einwirkung erfahren. Auch zweifle ich nicht, dafs das, was man den electrischen Rückstand der Leidener

*) Zu vergl. Beetz in Pogg. Ann. XCII, 452; Buff, diese Annalen XC, 257.

Flasche nennt, nichts anderes ist, als eine Wirkung vorausgegangener electrochemischer Polarisation. Die neueste hierher gehörige Untersuchung von Kohlrausch *), wonach Glasplatten von gleicher Oberfläche aber ungleicher Dicke Rückstände aufnehmen, die sich bei gleicher Spannung der zugeführten Electricität wie die Glasdicken verhalten, scheinen mir entscheidend für diese Frage, wenn schon Kohlrausch eine andere Erklärung gegeben hat.

Ist es bei dem Glase erwiesen, dafs es als fester Körper der Polarisation fähig ist, d. h. dafs seine Bestandtheile im Sinne der electrischen Zersetzung eine Richtung anzunehmen vermögen; so mag dasselbe auch bei andern Electrolyten im festen Zustande eintreten können. Experimentelle Beweise, aufser den erwähnten, fehlen freilich bis jetzt, wenn nicht vielleicht die folgende Thatsache hierher gehört. Das geschmolzene und wieder fest gewordene Chlorblei auf Glas oder auf Platin oder auch auf Holz gelegt, erhält sich an der Luft bekanntlich ganz unverändert. Auf einer blanken Zinkfläche zerfliefst es nach wenigen Stunden. Dabei wird Blei ausgeschieden und es bildet sich Chlorzink, welches die Luftfeuchtigkeit stark anzieht.

Analyse eines Meteoreisens aus Thüringen; von *W. Eberhard* **).

Das Meteoreisen, dessen Beschreibung und Analyse ich hier mittheilen will, habe ich von einem Freunde erhalten, mit dem Bemerken, dafs es von einem Schäfer herrühre, der am 18. October 1854 sein Herabfallen bei Tabarz nahe am

*) Pogg. Ann. XCI, 56. 179.

**) Aus dessen Dissertation: Analysen einiger Thüringer Mineralien. Göttingen 1855.

Fufse des Inselsbergs unfern Gotha beobachtet und es noch glühend heifs aufgefunden habe. Das in meinen Besitz gelangte Stück wog fast 3 Loth, war aber nur ein Theil der ganzen Masse, die leider zerschnitten und von der die gröfsere Hälfte angeblich an einen Mineralienhändler in Berlin in Tausch gegeben worden war. Ungeachtet aller Nachforschungen ist es mir nicht gelungen, zu erfahren, wo sich jetzt diese andere Hälfte befindet. Obgleich nun sowohl die physikalischen Eigenschaften, als die chemische Natur es unzweifelhaft als ein ächtes Meteoreisen charakterisiren, so mufs ich doch bemerken, dafs die Angaben über seine Auffindung mir nicht ganz sicher zu sein scheinen, namentlich halte ich es für unwahrscheinlich, dafs der Schäfer das Eisen noch heifs aufgefunden habe, da es eine ziemlich stark oxydirte Oberfläche hat, die zu beweisen scheint, dafs es schon lange in der Erde gelegen hatte.

Dieses Eisen hat eine unebene, ziemlich stark verrostete Oberfläche. In der dunkelbraunen Oxydrinde bemerkt man hie und da blafs speifsgelbe Blättchen von Schreibersit (Phosphornickeleisen), sowie auch graugelbes Einfach-Schwefeleisen. Auf einer angeschliffenen und polirten Fläche kamen beim Aetzen die characteristischen Widmannstädtenschen Figuren in grofsen, nach verschiedenen Richtungen laufenden Partieen mit feinen Streifungen und Linien zum Vorschein. Nach dem Urtheile des Herrn Prof. Wöhler, in dessen Besitz sich jetzt das übrige Stück befindet, hat dieses Eisen im Aeufsern die gröfste Aehnlichkeit mit dem von Bohumilitz in Böhmen *), womit auch das Resultat der Analyse in auffallender Weise übereinstimmt.

Sein specifisches Gewicht fand ich nach drei übereinstimmenden Wägungen = 7,737.

---

*) Pogg. Ann. XXVII, 118.

Die Analyse ist nach folgender Methode ausgeführt.

Ein ganzes Stückchen im Gewicht von 2,0865 Grm. wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, wodurch sich nach längerer Zeit alles Eisen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löste. Das zurückgebliebene Phosphornickeleisen wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und wog 0,0058 Grm. = 0,277 pC.

Bei der Betrachtung unter dem Mikroscop zeigte es sich, dafs der ganze Rückstand fast nur aus blafsgelben Blättchen von Schreibersit und sehr wenigen schwarzen Blättchen bestand.

Die mit Salpetersäure oxydirte Lösung wurde genau mit Ammoniak neutralisirt und durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisen ausgefällt. Darauf wurden Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium gefällt, dieselben, nachdem sie sich abgesetzt, abfiltrirt, mit Salzsalpetersäure digerirt und die Lösung von dem ungelösten Schwefel abfiltrirt. Die darauf mit Kali gefällten Oxyde wurden mit verdünnter Blausäure und Kalilauge versetzt und erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Die gelbe Lösung wurde zum Verjagen der überschüssigen Blausäure und zur Zersetzung des Kaliumkobaltcyanürs gekocht und noch heifs mit geschlämmtem Quecksilberoxyd versetzt. Der abfiltrirte Niederschlag geglüht, enthält alles Nickel. Die abfiltrirte Lösung wurde mit Salpetersäure neutralisirt und mit ganz neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, um das Kobalt auszufällen.

Das Eisenoxyd wurde, um es auf Phosphorsäure zu prüfen, in einem Silbertiegel mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen und das phosphorsaure Alkali mit heifsem Wasser ausgezogen. Die angesäuerte Lösung wurde mit Salmiak versetzt und die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

Die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung :

		Eisen von Bohumiliz, nach Berzelius :
Eisen	92,757	92,173
Nickel	5,693	5,667
Kobalt	0,791	0,235
Phosphor	0,862	
Phosphornickeleisen	0,277	1,625
	100,380	100,000.

Analytische Belege.

0,0058 Rückstand beim Auflösen in HCl = 0,277 pC.

2,785 gefundene $\ddot{\overline{F}}e$ = 93,619 pC. Fe

0,021 „ $\dot{C}o$ = 0,791 pC. Co

0,151 „ $\dot{N}i$ = 5,693 pC. Ni

1 Grm. Eisenoxyd gab 0,011 $\dot{M}g^2 \overline{\overline{P}}$ = 0,7047 pC. $\overline{\overline{P}}$, also 2,785 Eisenoxyd = 0,862 pC. Phosphor.

Ueber Haare und die Hornsubstanz; vom Freiherrn *von Bibra.*

Die Chemiker, welche sich in neuerer Zeit mit der Untersuchung der Haare und der Hornsubstanz beschäftigt haben, sind vorzugsweise Scherer und van Laer.

Gewissermafsen war Vauquelin ihr Vorgänger, und auch Chevreul hat (1841) eine Arbeit über das Fett der Schafwolle veröffentlicht.

Alle diese Untersuchungen sind dem Chemiker bekannt, und die erhaltenen Resultate sind überdiefs später noch so treffend zusammengestellt worden *), dafs eine Wiederholung überflüssig wäre.

*) So zum Beispiel in : Berzelius' Jahresb. XXII, 1843, 571 u. XXIII, 1844, 617; Handwörterbuch der Chemie v. Liebig, Poggendorff und Wöhler III, 753 u. 913, 1848; Lehmann, physiologische Chemie III, 53, 1852.

Während Scherer vorzugsweise Elementaranalysen der Haare und des in Kali löslichen und durch Essigsäure wieder fällbaren Theils derselben und der Hornsubstanz angestellt und den Aschengehalt derselben angegeben hat, beschäftigte sich v. Laer neben diesen Untersuchungen auch noch mit dem Verhalten der Haare gegen Alkalien und Säuren, mit dem Verhalten gegen kochendes Wasser, mit dem Fettgehalte und dem Farbstoffe der Haare.

Ich habe viele dieser Versuche wieder aufgenommen, in der Hoffnung, vielleicht einige der Fragen beantworten zu können, welche gegenwärtig die Histologie an die Chemie stellt, allein ich war nicht so glücklich, neue Resultate zu erhalten, welche der Mittheilung werth waren; auf der andern Seite habe ich aber die Angaben von Scherer und v. Laer alle bestätigt gefunden, insoferne ich dieselben wiederholte, und namentlich habe ich mich vollständig überzeugt, dafs es auf keine Weise gelingt, irgend einen bestimmten Farbstoff aus den Haaren zu ziehen, und eben so wenig aus Horn und Klauen.

Ich glaube, dafs man als bestimmt annehmen kann, dafs die Farbe aller dieser Gebilde, und namentlich jene der so verschiedenartig gefärbt auftretenden Haare, blofs durch die Structur derselben bedingt ist, und dafs mithin diese Frage der Entscheidung des Mikroscopes übergeben werden kann.

Behandelt man Haare, welche durch Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist vollkommen gereinigt worden sind, längere Zeit mit Wasser bei einer Temperatur zwischen 70 bis 80 R., filtrirt hierauf, dampft bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz ab und behandelt dann mit kaltem Weingeist, so bleibt eine Substanz zurück, welche höchst wahrscheinlich als das Bindemittel betrachtet werden kann, welches die Zellen des Haargewebes zusammenhält.

Sie ist klebrig, fast gelatinös, löslich in Wasser und verhält sich auch gegen Reagentien dem Leime sehr ähnlich. Ich habe indessen diesen Körper bei verschiedenen Versuchen nicht in allen seinen Eigenschaften gleich und vollkommen übereinstimmend erhalten können; er war mithin nicht rein und ich erwähne defshalb seine Existenz auch nur nebenbei.

Ausführlichere Versuche habe ich indessen über den Schwefelgehalt, über die quantitative Menge des Fettes und über die anorganischen Bestandtheile der Haare nnd Hornsubstanz angestellt, deren Resultate ich hier mittheilen will.

Schwefel. — Glücklicherweise ist der Aschengehalt der Haare mit wenig Ausnahmen so gering, dafs die schwefelsauren Salze desselben bei der Schwefelbestimmung kaum als wesentlich störend zu betrachten sind. Ich habe daher den Schwefelgehalt aller dieser Substanzen durch Verbrennen derselben in fein zertheiltem Zustande mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron und nochmalige Behandlung mit Salpetersäure, Wasser und Chlorbaryum bestimmt. *)

Bei der weiter unten folgenden Hornsubstanz wurde der bisweilen ziemlich bedeutende Gehalt der Asche an schwefelsauren Salzen auf Schwefel berechnet und von dem hier erhaltenen Schwefelgehalte abgezogen.

Die Zahlen, welche ich hier folgen lasse, beziehen sich auf den jedesmaligen, für 100 Theile getrocknetes Haar berechneten Schwefelgehalt.

---

*) Phosphor enthalten weder die Haare, noch die Hornsubstanz, denn behandelt man, wie oben angegeben, mit Salpeter und kohlensaurem Natron und setzt hierauf schwefelsaure Talkerde und Ammoniak zu der gelösten Masse, so erhält man nur äufserst geringe Mengen von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, welche dem phosphorsauren Gehalt der Salze entspricht.

Haare des Menschen.

	pC.
Frau von 93 Jahren, grau, früher blond	4,32
Frau v. 93 Jahren, schwarzbraun, kaum mit Grau gemengt	4,17
Frau von 87 Jahren, grau	4,76
Frau von 84 „ weifs	4,30
Mann von 81 „ weifs	5,76
Mann von 80 „ weifs	4,62
Frau von 71 „ grau	4,08
Mann v. 49 Jahr., schwarzbraun, mit wenig grau	4,63
I. Frau von 40 Jahren, schwarzbraun (in gröfster Menge ausgefallen)	3,92
II. Frau v. 40 Jhr. schwarzbraun	3,98
I. Mann von 32 Jahren, braun	4,40
II. „ „ „ „	4,37
III. „ „ „ „	4,36
I. Mann von 30 Jahren, roth	8,23
II. „ „ „ „	7,77
III. „ „ „ „	8,14
I. Mädchen v. 20 Jhr., hellblond	4,22
II. „ „ „ „	4,17
I. Mann von 18 Jahren, roth	4,21
II. „ „ „ „	4,12
I. Knabe von 16 Jahren, braun	4,31
II. Knabe von 16 Jahren, braun	4,27
III. „ „ „ „	4,29
I. Knabe v. 15 Jahren, braun	4,69
II. „ „ „ „	4,64
III. „ „ „ „	4,67
I. Mädchen v. 15 Jahren, blond	4,27
II. „ „ „ „	4,31
I. Knabe v. 14 Jahr., hellbraun	4,32
II. „ „ „ „	4,40
I. Knabe v. 12 Jahr., hellbraun	5,00
II. „ „ „ „	4,82
III. „ „ „ „	4,82
I. Knabe von 12 Jahren, roth	5,72
II. „ „ „ „	5,81
I. Mädchen v. 10 Jahren, braun	4,37
II. „ „ „ „	4,28
I. Knabe von 10 Jahren	4,68
II. „ „ „	4,67
III. „ „ „	4,62
I. Knabe von 10 Jahren	3,86
II. „ „ „	3,83
I. Knabe von 9 Jahren, roth	5,24
II. „ „ „ „	5,22
III. „ „ „ „	5,34
I. Knabe von 3 Jahren, blond	4,25

Es war von Interesse, zu erfahren, wie sich der Schwefelgehalt sehr alter Haare verhielte, indem nach allen Beobachtungen wenigstens ein Theil derselben schon durch schwache Agentien ausgetrieben wird, wie z. B. durch Kochen mit Wasser. Ich wählte zu diesen Versuchen Haare, welche ich selbst von Peru und Bolivien nach Europa gebracht und dort aus alten Gräbern genommen habe, welche ich öffnen liefs.

Die ersten, von Peru, gehörten Schädeln von der alt-
-uanischen Race an und waren ohne Zweifel an 400 Jahre
übrigens noch wohl erhalten und fest auf der eingetrock-

neten Kopfhaut aufsitzend. Die Skelete befanden sich einige Fuſse tief unter der Erde in kleinen, aus Steinen lose construirten Gewölben, welche aber zum gröſsten Theile eingestürzt waren, so daſs die Skelete selbst mit Sand und Schutt bedeckt waren.

Jene aus Bolivien wurden aus Gräbern der alten, wenigstens 1000 Jahre verschwundenen Titicaca-Race genommen. Hier hatten die Leichen in Muschelgruſse gelegen und waren etwa drei Fuſs hoch von demselben bedeckt. Die Gräber lagen nicht sehr weit von der See entfernt, und mögen wohl bisweilen, durch ungewöhnlich hohe Springfluthen, von Meereswasser überfluthet worden sein. Während die in Peru aufgefundenen menschlichen Reste eigentlich Mumien genannt werden müssen, da bei ihnen sich die eingetrocknete Muskelsubstanz noch vollständig vorfindet, war bei diesen in Bolivien ausgegrabenen, mit Ausnahme eines Theils der Kopfhaut und der Haare, nichts mehr als die Knochen übrig. Die Haare selbst aber, von tief schwarzbrauner Farbe, wie die peruanischen, waren etwas brüchig und anscheinend weniger gut erhalten, als die ersteren.

Ich fand folgende Gehalte von Schwefel :

I.	Haare der altperuanischen Race	3,89 pC.
II.	„ „ „ „	3,62 „
I.	Haare der alten Titicaca-Race .	4,39 „
II.	„ „ „ „ „ . .	4,46 „

Bei beiden also kann der Schwefelgehalt ein fast vollständig normaler genannt werden, wenn man die obenstehende Reihe frischer Haare dagegen hält.

Auch ihre hygroscopische Eigenschaft hatten diese Haare nicht verloren. Ich habe in dieser Beziehung eine kleine Versuchsreihe angestellt, welche ich hier einschalten will.

Die zu diesem Versuche verwendeten Haare wurden sämmtlich in etwa ein Zoll groſse Stücke zerschnitten, mit

kommen genaue ist, indessen ist so viel richtig, dafs, versetzt man die Kalilösung mit so viel Essigsäure, dafs eine schwachsaure Reaction entsteht, ein brauner Niederschlag erhalten wird, welcher nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen sich leicht pulvern läfst und schwefelhaltig ist, obgleich sich auch in der Flüssigkeit ziemlich viel Schwefelkalium aufgelöst befindet.

Setzt man der Flüssigkeit aber hierauf noch mehr Essigsäure zu, so erhält man einen *gelben* Niederschlag, das Bioxyproteïn v. Laer's, welcher aber ebenfalls Schwefel enthält. Hat man bei der ersten Fällung etwas zu viel Säure zugegeben, so trübt sich bald das Filtrat, und wird nicht sogleich filtrirt und diese Operation rasch beendigt, so tritt natürlich eine Verunreinigung des braunen Niederschlags mit einer kleinen Menge des gelben ein.

Ich habe beide Niederschläge für sich wieder mit Kali gelöst, wiederholt mit Essigsäure gefällt und auf Schwefel untersucht, nachdem sie vorher mit Alkohol und Aether behandelt worden waren.

Ich erhielt aus den Haaren eines 14jährigen Knaben beim braunen, ersten Niederschlage Schwefel : 1,21 pC. und 1,20 pC., beim gelben 1,03 und 1,10 pC. Von eben so behandeltem Schildplatt beim braunen Niederschlag 1,66 und 1,53 pC., beim gelben 1,52 pC. Dieser Schwefelgehalt nähert sich sehr dem für das Albumin gefundenen, aber es bleibt immer unentschieden, mit welchem Bestandtheile der Haare der übrige Schwefel verbunden gewesen ist, der sich als Schwefelkalium in der Auflösung befindet, ob ganz mit dem Bindemittel vereinigt, welches v. Laer hypothetisch angenommen hat, oder zum Theile, im ursprünglichen Zustande der Haare nämlich, mit der albuminösen Substanz.

Ich habe im Schildplatt überhaupt gefunden 1,98 und 1,99 pC. Schwefel, also blofs 0,40 pC. mehr als in der durch Es-

sigsäure gefällten Albuminsubstanz, in den Haaren des Knaben von 14 Jahren aber 4,32 und 4,40. Ohne sich allzuweit in Hypothesen zu verlieren, fällt es hier schwer, irgend eine Ansicht auszusprechen.

Es werden bisweilen in den Weichtheilen des Körpers Haufwerke von Haaren gefunden, welche man fast Concretionen nennen kann, welche aber nicht mit den Haarballen verwechselt werden dürfen, welche in den Mägen mancher Wiederkäuer getroffen werden. So findet man im Ovarium des Menschen nicht selten solche Haaransammlungen, und ich besitze eine Quantität von Haaren, welche zwischen den Muskeln des Oberschenkels bei einem Ochsen gefunden wurde. Es sind diefs zwei längliche verfilzte Ballen, von einigen Zollen Länge, schwach plattgedrückt, und die einzelnen Haare haben eine Gröfse von 5 bis 6 Linien und eine grünlichbraune Farbe. Anerkennend, wie interessant eine genaue mikroscopische Untersuchung derselben gewesen wäre, habe ich mich doch darauf beschränken müssen, nur den Schwefelgehalt derselben zu bestimmen, indem mir die Zeit fehlte, mich vollständig praktisch in die Fortschritte einzuführen, welche die Mikroscopie in neuerer Zeit nur auf diesem Felde allein gewonnen hat.

Ich fand in zwei Versuchen 1,00 und 1,07 pC. Schwefel, also bedeutend weniger als in den normalen Haaren des Ochsen.

Horn, Klauen und Nägel, Hufe, Fischbein.

Von Mulder und Tilanus sind für einige dieser Substanzen folgende Mengen Schwefel gefunden worden :

Epidermis } der Menschen	0,74 pC.	Kuhhorn . . .	3,42 pC.
Nägel } der Menschen	2,80 „	Fischbein . . .	3,60 „
Pferdehuf . . .	4,23 „	Schildplatt . . .	2,22 „

Ich habe Folgendes gefunden:

	pC.		pC.
I. Horn des Ochsen	3,00	II. Klaue des Ochsen	1,37
II. „ „ „	3,08	I. Klaue des Kalbes	1,51
I. Horn der Antilope	1,17	II. „ „ „	1,71
II. „ „ „	1,30	I. Klaue des Hundes (4 Ind. zus.)	2,80
I. Horn des Schafes	1,72	II. „ „ „ „ „	2,69
II. „ „ „	1,75	I. Klaue des Fuchses (3 Ind. zus.)	2,73
I. Horn der Gemse	3,20	II. „ „ „ „ „	2,81
I. Horn des Steinbocks	3,21	I. Klaue des Bären	1,25
II. „ „ „	3,30	II. „ „ „	1,48
I. Horn des Nashorns	3,19	I. Menschliche Nägel (von 2 Männern zusammen)	2,71
II. „ „ „	3,20	II. Desgleichen	2,74
I. Klaue d. Hasen (8 Indiv. zus.)	2,91	I. Hypertrophie des menschlichen Nagels *)	2,05
II. „ „ „ „ „	2,90	II. Desgleichen	2,19
I. Klaue des Rehes	3,02	I. Fischbein	3,44
II. „ „ „	3,02	II. „	3,54
I. Klaue der Gemse	1,50	I. Abgeworfene Haut der Ringelnatter	0,88
II. „ „ „	1,42	II. Desgleichen	0,87
I. Klaue des Schafs	1,12	I. Abgeworfene Haut d. Kreuzotter	0,83
II. „ „ „	1,28		
I. Klaue des Elenn	0,86		
II. „ „ „	0,88		
I. Klaue des Ochsen	1,51		

Fettgehalt und anorganische Bestandtheile.

Der Fettgehalt sowohl, als auch die Menge der anorganischen Bestandtheile treten bei den Haaren und bei der Hornsubstanz sehr wechselnd auf. Weder das Alter des Individuums, noch die Farbe, erscheinen hierbei von irgend einer Bedeutung; indessen haben von Gorup-Besanez' treffliche Versuche über die Federn **) gezeigt, dafs das Alter dieser letzteren selbst grofsen Einflufs auf den Aschengehalt hat. Neu nachgewachsene Federn hatten be-

*) Die Nägel des Fufses waren bei diesem Individuum bis zur Monstrosität angewachsen. Der von mir untersuchte Nagel der grofsen Zehe wog vollkommen getrocknet 8,07 Grm.

**) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 321.

deutend weniger Asche, als die alten desselben Vogels, und auch der Kieselerdegehalt der Asche, welcher, wie Gorup gezeigt hat, ein so wichtiger Bestandtheil der Federn überhaupt ist, war in diesen neuen Federn kaum nachzuweisen.

Da nun auch noch die Nahrung von speciellem Einflufs auf den Aschengehalt der Federn gefunden wurde, so sind es wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse, welche die gröfsere oder geringere Menge der Asche und vielleicht auch jene des Fettes bei den Haaren und theilweise auch bei der Hornsubstanz bedingen.

Ich habe bei menschlichen Haaren Folgendes gefunden:

Braune Haare eines Mannes von 48 Jahren:

2,080 Grm. gaben Fett*) 0,120 = 5,77 pC.

2,080 Grm. gaben Asche 0,007 = 0,34 pC.

Die im Wasser löslichen Salze dieser und der folgenden menschlichen Haare enthielten: Schwefelsaure Kalkerde und Talkerde, Spuren von phosphorsaurem Alkali und etwas Chlor.

Die unlöslichen Salze enthielten: phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, auch etwas Schwefelsäure, Kohlensäure, Eisen und Kieselerde.

Rothe Haare eines Mannes von 31 Jahren:

2,650 Grm. gaben Fett 0,090 = 3,40 pC.

2,650 Grm. gaben Asche 0,011 = 0,41 pC.

Im Wasser lösliche Salze 54,5

„ „ unlösliche „ 45,5.

Braune Haare eines Knaben von 12 Jahren:

1,180 Grm. gaben Fett 0,040 = 3,40 pC.

1,180 Grm. gaben Asche 0,021 = 1,78 pC.

---

*) Für die Fettbestimmung bei menschlichen Haaren wurden natürlich nur solche verwendet, welche entweder gar nicht, oder nur vor langer Zeit mit Pomade oder Oel behandelt wurden.

Im Wasser lösliche Salze 52,4
„ „ unlösliche „ 47,6.

Da bei diesen drei verschiedenen Haaren gröfsere Mengen zu Gebot standen, so wurde, nachdem die quantitative Menge der Asche mit der angegebenen Quantität bestimmt war, eine gröfsere Parthie derselben eingeäschert und an derselben die einzelnen Bestandtheile der Asche festgestellt.

Die Fette, welche durch Alkohol und Aether aus den Haaren ausgezogen worden, sind nach v. Laer : Elaïn, Margarin und freie Margarinsäure. Ich habe dasselbe gefunden; nur einmal, bei den schon vorher erwähnten, in gröfserer Menge ausgefallenen Haaren einer Frau von 40 Jahren, fand ich ein in kaltem Aether unlösliches Fett, welches alle Eigenschaften der Cerebrinsäure hatte und, wie jene, stickstoffhaltig war. Ohne Zweifel war hier das Auftreten von Cerebrinsäure oder einer ihr sehr ähnlichen Substanz eine pathologische Erscheinung.

Haare von Thieren ergaben :

Feldhase. 2,430 Grm. gaben Fett 0,082 = 3,37 pC.
2,430 Grm. gaben Asche 0,044 = 1,81 pC.
Im Wasser lösliche Salze 30,8
„ „ unlösliche „ 69,2.

Schaf. 1,240 Grm. gaben Fett 0,055 = 4,43 pC.
1,240 Grm. gaben Asche 0,010 = 0,80 pC.
Im Wasser lösliche Salze 51,0
„ „ unlösliche „ 49,0.

Pferd, hellbraun.

Mähne : 4,440 Grm. gaben Fett 0,010 = 0,023 pC.
4,440 Grm. gaben Asche 0,072 = 0,162 pC.
Im Wasser lösliche Salze 55,5
„ „ unlösliche Salze 44,5.

Schweifhaare : 3,550 Grm. gaben Fett 0,020 = 0,56 pC.
3,550 Grm. gaben Asche 0,041 = 1,15 pC.

Im Wasser lösliche Salze 51,22
„ „ unlösliche „ 48,78.
Seitenhaare : 0,810 Grm. gaben Fett 0,005 = 0,62 pC.
0,810 Grm. gaben Asche 0,008 = 0,88 pC.
Im Wasser lösliche Salze 37,5
„ „ unlösliche „ 62,5.

Schwein.
Rückenborste : 0,740 Grm. gaben Fett 0,020 = 2,70 pC.
0,740 Grm. gaben Asche 0,015 = 2,03 pC.
Im Wasser lösliche Salze 40,0
„ „ unlösliche „ 60,0.
Seitenborste : 1,436 Grm. gaben Fett 0,0005 = 0,35 pC.
1,436 Grm. gaben Asche 0,022 = 1,53 pC.
Im Wasser lösliche Salze 54,54
„ „ unlösliche „ 45,45.

Fuchs (an der Kette gehalten, 8 Jahre alt, ausgefallene Winterhaare). 0,440 Grm. gaben Fett 0,020 = 4,54 pC.
0,440 Grm. gaben Asche 0,018 = 4,09 pC.
Im Wasser lösliche Salze 55,5
„ „ unlösliche Salze 44,5.

Die Bestandtheile dieser Aschen waren in qualitativer Hinsicht dieselben, wie jene der menschlichen Haare. Beim Pferde wurde indessen etwas mehr Chlor gefunden als bei den menschlichen Haaren, während auf der andern Seite bei den übrigen Thierhaaren kaum Spuren dieses Körpers aufzuweisen waren.

Für das Horn des *Ochsen* wurde gefunden :

2,000 Grm. gaben Fett 0,042 = 2,10 pC.
2,000 Grm. gaben Asche 0,050 = 2,50 pC.
Im Wasser lösliche Salze 46,3
„ „ unlösliche „ 53,7.

Das Horn des *Büffel* :

13,750 Grm. gaben Fett 0,030 = 0,22 pC.
13,750 Grm. gaben Asche 0,410 = 2,98 pC.
Im Wasser lösliche Salze 68,4
„ „ unlösliche „ 31,6.

Klauen des *Elenn* :

0,290 Grm. gaben Asche 0,005 = 1,72 pC.

In der von der Ringelnatter abgeworfenen Haut endlich fand ich für 1,000 7,0 pC. Fett und 2,3 pC. Asche.

Es fand sich in diesen Aschen sowohl wie in der Ochsen- und Rehklaue als vorherrschender Bestandtheil schwefelsaure Kalkerde und Talkerde, dann Kieselerde und (jedoch nur wenige) phosphorsaure Erden; von Chlor und Eisen kaum Spur. Kohlensäure, welche ich stets in den Aschen der Haare gefunden habe, war in der der Hörner, Klauen und der Schlangenhaut nicht anwesend.

Vorläufige Mittheilung über Schwefelcyanäthylen;

von *H. L. Buff.*

Bei der Einwirkung von Chloräthylen auf Schwefelcyankalium entstehen Chlorkalium und Schwefelcyanäthylen, $C_4H_4Cl_2 + 2\,KCyS_2 = 2\,KCl + C_4H_4Cy_2S_4$. Schwefelcyanäthylen ist etwas löslich in kochendem Wasser und scheidet es sich aus dieser Lösung beim Erkalten derselben in kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln aus. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol und bilden sich beim Erkalten oder Verdunsten der alkoholischen Lösung schöne weifse, stark glänzende, grofse rhombische Tafeln. Schmelzbar, zersetzt sich bei einer etwas höheren Temperatur unter Ausstofsen von scharfem Dampfe, dessen Geruch an gebrannte Zwiebeln erinnert. Mit Wasserdampf scheint es ohne Zersetzung flüchtig zu sein, der Dampf greift die Augen stark an und bewirkt heftiges Niesen. Der Geschmack desselben ist sehr scharf und erregt es Brennen im Schlunde.

Das Schwefelcyanäthylen scheint sich wie das Senföl zu verhalten, und verspreche ich mir von dem Studium seiner Abkömmlinge interessante Ergebnisse, indem durch die zweibasische Natur des Aethylens bei den Basen, welche dem Thiosinamin und Sinamin entsprechen, das Beispiel einer

Zusammenknüpfung von zwei Moleculen Ammoniak zu einem Biammonium zu erwarten steht.

Mit Barytwasser und Bleioxyd oder Quecksilberoxyd gekocht giebt das Schwefelcyanäthylen den Schwefel ab, bei der Gegenwart von Quecksilberoxyd bildet sich neben Schwefelquecksilber und kohlensaurem Baryt ein schwerlöslicher, quecksilberhaltender Körper. Schwefelcyanäthylen mit Ammoniak behandelt liefert einen in Wasser leicht löslichen Körper, welcher Schwefel an Quecksilberoxyd abgiebt. Auch in diesem Falle verbindet sich das entschwefelte Product mit Quecksilber.

Beiträge zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen;

von *Hermann Kopp.*

(Schlufs der S. 185 abgebrochenen Abhandlung.)

III. Ueber die specifischen Volume der schwefel-, chlor-, brom- und jodhaltigen Verbindungen.

§ 34. — Es ergaben sich in dem vorhergehenden Abschnitt bei der Betrachtung von Flüssigkeiten, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, für die spec. Volume bei den Siedepunkten gewisse Regelmäfsigkeiten, namentlich : *1*) die constante Differenz der spec. Volume um etwa x . 22 für die Zusammensetzungsdifferenz $x C_2H_2$; *2*) die Gleichheit der spec. Volume isomerer Flüssigkeiten, welche demselben Typus angehören; *3*) dafs sich äquivalente Mengen Sauerstoff und Wasserstoff ohne erhebliche Aenderung des spec. Volums ersetzen können; *4*) dafs sich äquivalente Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff ohne wesent-

liche Aenderung des spec. Volums vertreten können. Es wurde gezeigt, dafs sich die spec. Volume vieler solcher Flüssigkeiten (aller in dieser Beziehung genauer untersuchten) sehr genügend ausdrücken lassen durch die Annahme, es sei in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben das spec. Volum des Kohlenstoffs C = dem des Wasserstoffs H = 5,5, das des in einem Radical enthaltenen Sauerstoffs O = 6,1, das des aufserhalb eines Radicals (an der Stelle, wo im Wasser) stehenden Sauerstoffs *O* = 3,9.

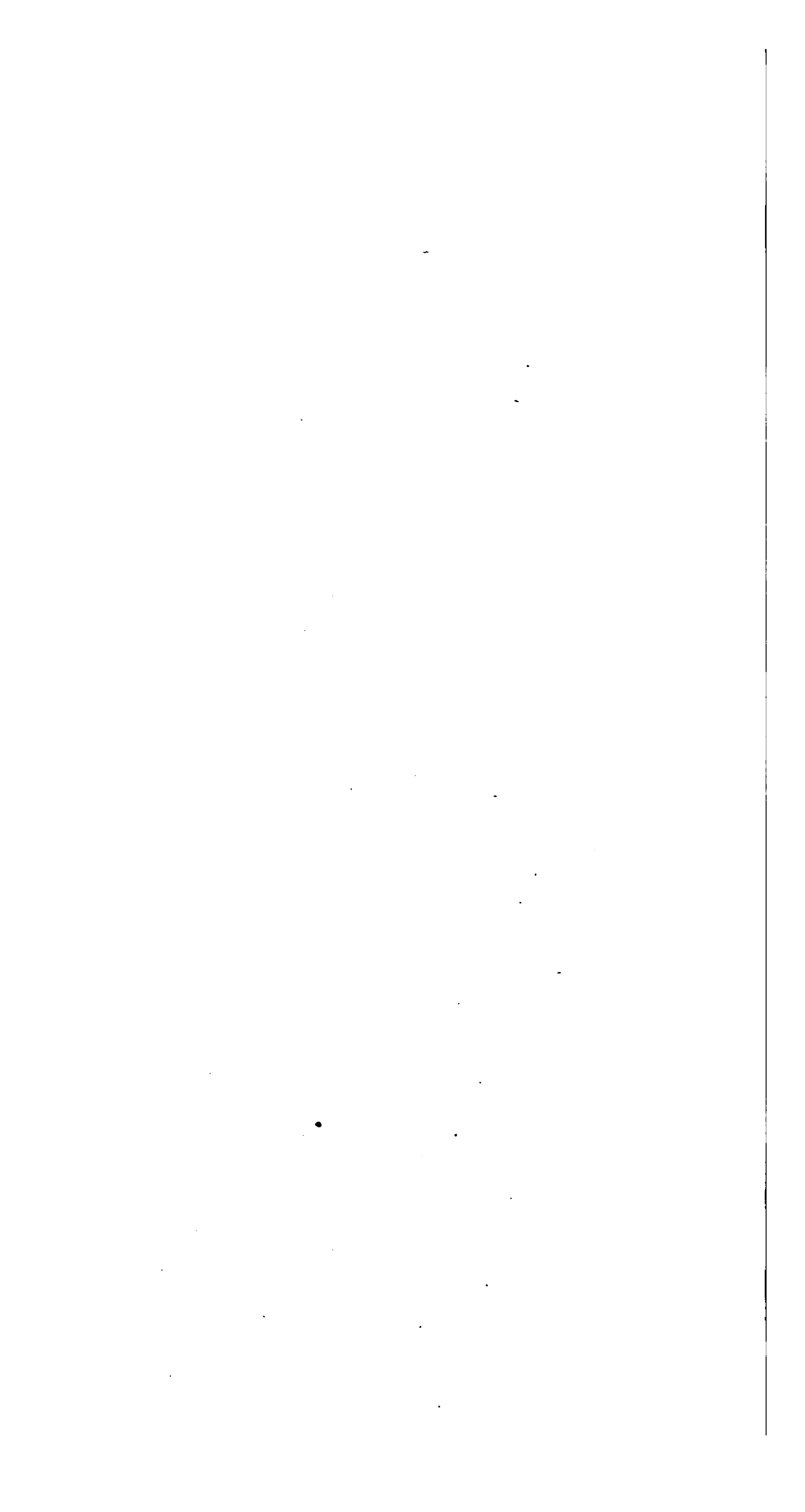
Es sind in den letzten Jahren bezüglich einer gröfseren Anzahl schwefel-, chlor-, brom- und jodhaltiger Flüssigkeiten *) die Eigenschaften ermittelt worden, deren Kenntnifs für die Bestimmung des spec. Volums bei dem Siedepunkt nothwendig ist; und es läfst sich jetzt eine Prüfung versuchen, ob in Beziehung auf die spec. Volume auch hier sich diese Regelmäfsigkeiten wiederfinden und die Zulässigkeit der eben genannten Annahmen sich bestätigt. Ich habe in der anliegenden Tabelle **) die hierhergehörigen Verbindungen zusammengestellt, deren Ausdehnung bekannt ist; nach den hier angegebenen Ausdehnungsbestimmungen sind im Folgenden die Berechnungen geführt. Ich werde noch einige Substanzen, doch nur wenige, berücksichtigen, deren Ausdehnung zwar nicht direct bestimmt wurde, deren spec. Gewicht aber für eine dem Siedepunkt so nahe liegende

*) Die hier gebrauchten Atomgewichte sind : S = 16; Cl = 35,5; Br = 80; J = 127,1.

**) Für die meisten der von Pierre (Ann. ch. phys., 3. série, XV, 325; XX, 5; XXI, 336; XXXI, 118; XXXIII, 199) untersuchten Substanzen hat dieser selbst Tabellen für die Ausdehnung mitgetheilt (ich habe darin mehrfach wesentliche Rechnungsfehler berichtigt), und für die andern habe ich solche nach den von ihm aufgestellten Formeln berechnet. Für die von mir untersuchten Substanzen finden sich die Einzelheiten der Bestimmungen in diesen Annalen XCV, 338 ff.

Ausdehnung schweren von J. Pierre und H. Kopp.

°C	Schwefelkohlenst. C_2S_4	Schwefeläthyl $C_8H_{10}S_2$	Zweif. Schwefelmethyl	Einf. gechlortes Chloräthyl $C_4H_4Cl_2$	Zweif. gechlortes Chloräthyl $C_4H_3Cl_3$	Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$	Chloroform C_2HCl_3	Chloral $C_4Cl_3O_2H$	°C
	Pierre	Pierre	Pierr	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Kopp	
0°	10000	10000	1000	10000	10000	10000	10000	10000	0
10	10115	10121	1010	10129	10121	10118	10115	10094	10
20	10235	10247	1021	10260	10249	10237	10239	10187	20
30	10359	10377	1032	10394	10383	10360	10369	10281	30
40	10490	10513	1043	10532	10524	10485	10506	10385	40
50	10628	10653	1055	10675	10670	10615	10649	10492	50
60	—	10800	1067	10825	10822	10750	10795	10615	60
70	—	10953	1079	10984	10979	10891	10944	10753	70
80	—	11113	1092	—	11143	11039	—	10911	80
90	—	11281	1105	—	—	11193	—	11091	90
100	—	11458	1119	—	—	11357	—	11298	100
110	—	—	1133	—	—	11532	—	—	110
120	—	—	1148	—	—	—	—	—	120
130	—	—	—	—	—	—	—	—	130
140	—	—	—	—	—	—	—	—	140
150	—	—	—	—	—	—	—	—	150
160	—	—	—	—	—	—	—	—	160



Temperatur ermittelt ist, dafs das für die Beobachtungstemperatur gefundene spec. Volum von dem der Siedetemperatur entsprechenden nur sehr wenig verschieden ist, in welchem Falle sich — mit einer Genauigkeit, die nicht geringer ist, als der Unsicherheit in den Angaben des spec. Gewichts im Allgemeinen entspricht — das spec. Volum für den Siedepunkt mit Zuziehung der für eine ähnliche Verbindung bestimmten Ausdehnung ableiten läfst.

Für die meisten der hier zur Sprache kommenden Verbindungen kann ich den Siedepunkt noch nicht mit einiger Sicherheit theoretisch feststellen. Ich berechne die spec. Volume stets für die Siedetemperaturen, die mir nach den übereinstimmendsten und zuverlässigsten Angaben der Wahrheit am nächsten zu kommen scheinen.

§ 35. — **Schwefelverbindungen.** — Für folgende Flüssigkeiten läfst sich das spec. Volum bei dem Siedepunkt aus Beobachtungen ableiten :

Schwefelkohlenstoff C_2S_4. Atomgew. 76; Siedep. 47°.

Siedep.		Spec. Gew.		Spec. Vol.
Couerbe	45° bei ? mm	Pierre	1,2931 bei 0° = 1,2931 bei 0°	62,2 bei 47°
Andrews	46,2 „ 769	Gay-Lussac	1,2693 „ 15,1 „ 1,2905 „ „	62,4 „ „
Gay-Luss.	46,6 „ 760	Couerbe	1,265 „ ?	
Marx	46,9 „ 753	Berzelius u.		
Pierre	47,9 „ 756	Marcet	1,272 „ ?	

Mercaptan $C_4H_6S_2$. Atomgew. 62; Siedep. 36°.

Liebig (diese Annalen XI, 15) beobachtete den constanten Siedepunkt 36°,2 bei 748mm, und berichtigte damit Zeise's Angabe (61 bis 63°).

Zeise,	bei 15° : 0,842 *) = 0,8414 **)	73,7 bei 15° = 76,0 bei 36° †)
Liebig,	„ 21 : 0,835	0,8335	74,4 „ 21 „ 76,1 „ „

*) Beobachtet, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit. **) Daraus berechnet, bezogen auf Wasser von 0° als Einheit. †) Berechnet nach der Ausdehnung des Schwefeläthyls, welches sich innerhalb der letzten 20 Grade unter seinem Siedepunkt durchschnittlich um 0,00149 für 1° ausdehnt.

Amyl-Mercaptan $C_{10}H_{12}S_2$. Atomgew. 104; Siedep. 120°.

Krutzsch	117°	0,835 bei 21° = 0,8523 bei 0°	140,5 bei 120°.
Erdmann u. Gerathewohl	117-118		
Kopp (bei 751mm)	119,8	0,8405 „ 16,9 „ 0,8548 „ „	140,1 „ „
Balard	125		

Siedep. Spec. Gew. Spec. Vol.

Schwefelmethyl $C_4H_6S_2$. Atomgew. 62; Siedep. 41° nach Regnault.

Regnault, bei 21°: 0,845 *) = 0,8435 **) 73,5 bei 21° = 75,7 bei 41 †).

Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe, wie S. 305 bei Mercaptan.

Schwefeläthyl $C_8H_{10}S_2$. Atomgew. 90; Siedep. 91°.

Pierre (Ann. chim. phys., 3. série, XXXIII, 214) fand für den Siedepunkt des Schwefeläthyls 91° bei 759^{mm}, und theilte mit, dafs auch Cahours nahezu denselben Siedepunkt gefunden hat. Regnault hatte dafür 73° angegeben.

	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Regnault,	0,825 bei 20° = 0,8440 bei 0°	120,5 bei 91°.
Pierre,	0,8367 „ 0 „ 0,8367 „ „	121,5 „ „

Zweifach-Schwefelmethyl $C_4H_6S_4$. Atomgew. 94; Siedep. 114°.

	Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre	112°,1 bei 744^{mm}	1,0636 bei 0° = 1,0636 bei 0°	100,7 bei 114°.
Cahours	116–118 „ ?	1,046 „ 18 „ 1,0645 „ „	100,6 „ „

Schweflige Säure S_2O_4. Atomgew. 64; Siedep. — 8°.

Siedep.: — 10°,5 Bunsen; — 10° Faraday; — 8° Pierre.

Pierre 1,4911 bei — 20,5 42,9 bei — 20°,5 = 43,9 bei — 8°.

Die Berechnung des spec. Volums für den Siedepunkt ist nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung (Ann. ch. phys., 3. série, XXI, 337) geführt. — Für die Beobachtungen des spec. Gewichts der flüssigen schwefligen Säure von Faraday zu 1,42 und von Bussy zu 1,45 fehlt die Angabe der Temperatur.

Schwefligsaures Aethyl $C_8H_{10}S_2O_6$. Atomgew. 138; Siedep. 160°.

	Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Ebelmen u. Bouquet	160°	1,085 bei 16° = 1,1016 bei 0°	149,5 bei 160°.
Pierre (bei 764^{mm})	160,3	1,1063 „ 0 „ 1,1063 „ „	148,8 „ „

§ 36. — So weit diese Verbindungen Vergleichungen zulassen, finden sich die S. 170 bis 173 hervorgehobenen Regelmäfsigkeiten bestätigt.

Annähernd gleiche Differenz der spec. Volume, etwa 22, für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 zeigen die Verbindungen (die angegebenen spec. Volume sind stets die aus den Beobachtungen für die Siedepunkte abgeleiteten):

		Spec. Vol.			Spec. Vol.
Mercaptan	$C_4H_6S_2$	76,0–76,1	Schwefelmethyl	$C_4H_6S_2$	75,7
Amyl-Mercaptan	$C_{10}H_{12}S_2$	140,1–140,5	Schwefeläthyl	$C_8H_{10}S_2$	120,5–121,5.

Gleiche spec. Volume haben bei den Siedepunkten die isomeren Verbindungen:

Mercaptan	$C_4H_6S_2$	76,0-76,1
Schwefelmethyl	$C_4H_6S_2$	75,7.

Noch zu erwähnen ist hier folgender Regelmäfsigkeit, welche in dem weiter unten Folgenden ihre Erklärung findet. Nachdem ich gezeigt hatte, dafs bei Annahme der Formeln HO für Wasser, C_4H_5O für Aether und $C_4H_6O_2 = C_4H_5O + HO$ für Weingeist das spec. Volum des Weingeists gleich der Summe der spec. Volume von Wasser und Aether ist, machte Pierre darauf aufmerksam, dafs bei Annahme der Formeln SO_2 für schweflige Säure, C_4H_5O für Aether und $C_4H_5SO_3 = C_4H_5O + SO_2$ für schwefligsaures Aethyl das spec. Volum des schwefligsauren Aethyls gleich der Summe der spec. Volume der schwefligen Säure und des Aethers ist.

§ 37. — Will man die spec. Volume der Schwefelverbindungen in ähnlicher Weise, wie diefs in dem zweiten Theil dieser Abhandlung für die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen geschah, durch einen allgemeinen Ausdruck wiedergeben, so ist Folgendes zu beachten. Es ergab sich mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs für einen solchen Ausdruck die rationelle Constitution der Verbindungen zu berücksichtigen sei, und dafs man dem Sauerstoff ein anderes spec. Volum beilegen müsse, je nachdem derselbe innerhalb eines Radicals oder aufserhalb desselben (an der Stelle, wo im Wasser) steht. Der Schwefel tritt nun in seinen Verbindungen in sehr verschiedener Weise auf, bald *1*) den Sauerstoff in dem Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}O_2$ ersetzend (wie z. B. im Mercaptan, im Schwefeläthyl u. a.), bald *2*) den Kohlenstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (wie z. B. in der schwefligen Säure im Vergleich zu der Kohlensäure), bald *3*) den Sauerstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (so z. B. ein Theil des Schwefels im Schwefelkohlenstoff, wenn wir diesen mit der Kohlensäure vergleichen). Es

könnte nicht befremden, wenn für jeden dieser drei Fälle für das spec. Volum des Schwefels eine andere Zahl gefunden würde, da für den Sauerstoff in den Fällen, welche unter den ebengenannten *1*) und *3*) entsprechen, wirklich verschiedene spec. Volume anzunehmen waren. Es zeigt sich aber, dafs in den Fällen *1*) und *2*) dem Schwefel dasselbe spec. Volum beizulegen ist; wenigstens ergiebt sich das spec. Volum aller dahin gehörigen Verbindungen sehr genügend übereinstimmend mit den Beobachtungsresultaten, wenn man zu den früher gemachten Annahmen für das spec. Volum des Kohlenstoffs C = 5,5, des Wasserstoffs H = 5,5, des Sauerstoffs im Radical O = 6,1 und des Sauerstoffs aufserhalb des Radicals *O* = 3,9 die Annahme des spec. Volums des Schwefels S = 11,3 hinzutreten läfst. Die Uebereinstimmung zwischen der Berechnung nach diesen Annahmen und den Beobachtungsresultaten zeigt die folgende Tabelle :

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep.	
		beobachtet	berechnet
Mercaptan	$C_4H_6S_2 = \frac{C_4H_5}{H}S_2$	76,0-76,1	77,6
Amyl-Mercaptan . .	$C_{10}H_{12}S_2 = \frac{C_{10}H_{11}}{H}S_2$	140,1-140,5	143,6
Schwefelmethyl . .	$C_4H_6S_2 = \frac{C_2H_3}{C_2H_3}S_2$	75,7	77,6
Schwefeläthyl . . .	$C_8H_{10}S_2 = \frac{C_4H_5}{C_4H_5}S_2$	120,5-121,5	121,6
Zweifach-Schwefelmethyl *) . .	$C_4H_6S_4 = \frac{C_2H_3S}{C_2H_3S}S_2$	100,6-100,7	100,2
Schweflige Säure . .	$S_2O_4 = S_2O_2\mathit{O}_2$	43,9	42,6
Schwefligsaures Aethyl	$C_8H_{10}S_2O_6 = \begin{matrix} C_4H_5 & \mathit{O}_2 \\ S_2O_2 & \\ C_4H_5 & \mathit{O}_2 \end{matrix}$	148,8-149,5	149,4

*) Das Zweifach-Schwefelmethyl gehört wohl zu den dem Wasser ähnlich constituirten Verbindungen, und enthält die Atomgruppe C_2H_3S als Radical, welche dann hier sich ähnlich verhielte, wie es für C_4H_5Te und C_4H_5Se nachgewiesen ist.

Eine weitere Bestätigung für die Brauchbarkeit dieser Annahme des spec. Volums des Schwefels ergiebt sich bei Betrachtung des Chlorschwefels; vgl. S. 313 f.

Wie für den Sauerstoff innerhalb eines Radicals ein gröfseres spec. Volum (6,1) anzunehmen war, als aufserhalb desselben (3,9), scheint auch für den Schwefel innerhalb eines Radicals, wenn er die Stelle von Sauerstoff einnimmt (Fall *3)* unter den S. 307 aufgezählten), eine gröfseres spec. Volum als 11,3 angenommen werden zu müssen. Die einzige hierhergehörige Verbindung, deren spec. Volum bei dem Siedepunkt experimental ermittelt vorliegt, ist der Schwefelkohlenstoff, dessen Constitution, der der Kohlensäure C_2O_2, O_2 entsprechend, als C_2S_2, S_2 aufzufassen ist. Das spec. Volum dieser Verbindung ergiebt sich aus den Beobachtungen zu 62,2 bis 62,4, und wenn man das spec. Volum des Kohlenstoffs = 5,5, das des Schwefels aufserhalb des Radicals = 11,3 annimmt, so folgt daraus das spec. Volum des Schwefels innerhalb des Radicals = 14,3 bis 14,4. Eine Controle für diese Annahme werden die Resultate abgeben, welche sich für die spec. Volume der flüssigen Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs ergeben, deren Untersuchung ich beabsichtige.

Bereits 1816 machte Gay-Lussac (Ann. ch. phys. II, 136) darauf aufmerksam, dafs gleiche Volume Weingeist und Schwefelkohlenstoff, bei den Siedepunkten dieser Substanzen gemessen, dasselbe Volum Dampf geben. Späterhin hob Persoz (*Introduction à l'étude de la chimie moléculaire,* 1839, S. 224) hervor, dafs die den Formeln C_4H_6O und CS_2 (welche gleiche Volume Dampf repräsentiren) entsprechenden Mengen Weingeist und Schwefelkohlenstoff bei den Siedepunkten fast genau denselben Raum erfüllen, und Schröder (die Molecularvolume der chem. Verbindungen, 1843, S. 130), dafs bei Annahme der Formeln $C_4H_6O_2$ und CS_2 das spec. Volum

des Weingeists das Doppelte von dem des Schwefelkohlenstoffs ist. Die Gleichheit des spec. Volums beider Substanzen unter Annahme der dasselbe Dampfvolum ausdrückenden Formeln $C_4H_6O_2$ und C_2S_4 bestätigt sich in der That bei der Vergleichung der oben abgeleiteten Beobachtungsresultate :

		Spec. Volum bei d. Siedep.
Weingeist	$C_4H_6O_2$	61,8-62,5
Schwefelkohlenstoff	C_2S_4	62,2-62,4.

Auf andere Fälle, wo Gleichheit der spec. Volume flüssiger Verbindungen sich zeigt, kommen wir S. 325 ff. zurück.

§ 38. — **Chlorverbindungen.** — Für folgende Flüssigkeiten läfst sich das spec. Volum bei dem Siedepunkt aus Beobachtungen ableiten :

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.

Zweifach - gechlortes Elayl $C_4H_2Cl_2$. Atomgew. 97,0; Siedep. 37°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Regnault 35-40°	Bei 15° : 1,250 *) = 1,249 **)	77,65 bei 15° = 79,9 bei 37° †).

*) und **) vgl. S. 305. — †) Berechnet nach der Ausdehnung des Chlorelayls, welches sich innerhalb der letzten 20 Grade unter seinem Siedepunkt durchschnittlich um 0,00134 für 1° ausdehnt (es ist nicht von erheblichem Einflufs, wenn man für die Rechnung die Ausdehnung einer anderen Chlorverbindung zu Grunde legt).

Chlorkohlenstoff C_4Cl_4. Atomgew. 166,0; Siedep. 123°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Regnault 122 bei ? mm	Regnault 1,619 bei 20° = 1,6493 bei 0°	115,4 bei 123°.
Pierre 123,9 „ 762	Pierre 1,6490 „ 0 „ 1,6490 „ „	115,4 „ „

Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$. Atomgew. 99,0; Siedep. 85°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Liebig 82°,4 bei ? mm	Pierre 1,2803 bei 0° = 1,2803 bei 0°	85,8 bei 85°.
Regnault 82,5 „ 756	Regnault 1,256 „ 12 „ 1,2725 „ „	86,3 „ „
Pierre 84,9 „ 762	Liebig 1,247 „ 18 „ 1,2712 „ „	86,4 „ „
Despretz 85,8 „ ?		
Dumas 85-86 „ 760		

Einfach-gechlortes Chlorelayl $C_4H_3Cl_3$. Atomgew. 133,5; Siedep. 115°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre 114°,2 bei 756 mm	Regnault 1,422 bei 17° = 1,4464 bei 0°	105,4 bei 115°.
Regnault 115 „ ?	Pierre 1,4223 „ 0 „ 1,4223 „ „	107,2 „ „

Zweifach-gechlortes Chlorelayl $C_4H_2Cl_4$. Atomgew. 168,0; Siedep. 137°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Regnault 135° bei ? mm	Pierre 1,6116 bei 0° = 1,6116 bei 0°	120,7 bei 137°.
Pierre 138,6 „ 763	Regnault 1,576 „ 19 „ 1,6020 „ „	121,4 „ „

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.

Dreifach-gechlortes Chlorelayl C_4HCl_3. Atomgew. 202,5 Siedep. 154°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre 153°,8 bei 763mm	Pierre 1,6627 bei 0°	143,0 bei 154°.

Chlorbutylen $C_8H_8Cl_2$. Atomgew. 127,0; Siedep. 123°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kopp 122°,3 bei 746mm	Kolbe 1,112 bei 18° = 1,1304 bei 0°	129,5 bei 123°.
Kolbe 123 „ ?	Kopp 1,0751 „ 20,7 „ 1,0953 „ „	133,7 „ „

Einfach-gechlortes Chlormethyl $C_2H_2Cl_2$. Atomgew. 85,0; Siedep. 30°,5 nach Regnault.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
	Regnault, bei 18°: 1,344 *) = 1,3424 **)	63,3 bei 18° = 64,5 bei 30°,5 †).

*) und **) vgl. S. 305. — †) Berechnet nach der Ausdehnung des einfach-gechlorten Chloräthyls, welches sich innerhalb der letzten 12,5 Grade unter seinem Siedepunkt im Verhältnifs 1,0697 : 1,0889 ausdehnt.

Chloroform C_2HCl_3. Atomgew. 119,5; Siedep. 62°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Liebig 60°,8 bei 747mm	Gregory 1,500 bei 15°,5 = 1,5263 bei 0°	84,8 bei 62°.
Regnault 61 „ ?	Pierre 1,5252 „ 0 „ 1,5252 „ „	84,8 „ „
Pierre 63,5 „ 773	Regnault 1,491 „ 17 „ 1,5196 „ „	85,1 „ „
	Liebig 1,480 „ 18 „ 1,5098 „ „	85,7 „ „
	Swan 1,493-1,497 bei ?°	

Chlorkohlenstoff C_2Cl_4. Atomgew. 154,0; Siedep. 78°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Kolbe 77° bei ? mm	Pierre 1,6298 bei 0° = 1,6298 bei 0°	104,3 bei 78°.
Riche 77 „ ?	Riche 1,567 „ 12 „ 1,5890 „ „	107,0 „ „
Regnault 78 „ ?	Kolbe 1,56 „ ?	
Pierre 78,1 „ 748	Regnault 1,599 „ ?	

Chloräthyl C_4H_5Cl. Atomgew. 64,5; Siedep. 11°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre 11° bei 758mm	Pierre 0,9214 bei 0° = 0,9214 bei 0°	71,2 bei 11°.
Thénard 12 „ ?	Thénard 0,874 „ 5 „ 0,8811 „ „	74,5 „ „

Einfach-gechlortes Chloräthyl $C_4H_4Cl_2$. Atomgew. 99; Siedep. 64°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Regnault 64° bei ? mm	Pierre 1,2407 bei 0° = 1,2407 bei 0°	86,9 bei 64°.
Pierre 64,8 „ 754	Regnault 1,174 „ 17 „ 1,1987 „ „	89,9 „ „

Zweifach-gechlortes Chloräthyl $C_4H_3Cl_3$. Atomgew. 133,5; Siedep. 75°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre 74°,9 bei 758mm	Regnault 1,372 bei 16° = 1,3979 bei 0°	105,6 bei 75°.
Regnault 75 „ ?	Pierre 1,3465 „ 0 „ 1,3465 „ „	109,7 „ „

Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$. Atomgew. 106,5; Siedep. 102°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Balard 100-101° bei ? mm	Pierre 0,8958 bei 0° = 0,8958 bei 0°	135,4 bei 102°.
Kopp 100,9 „ 746	Kopp 0,8625 „ 25,1 „ 0,8859 „ „	137,0 „ „
Pierre 101,8 „ 752		
Cahours 102 „ ?		

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Chloral $C_4HCl_3O_2$. Atomgew. 147,5; Siedep. 96°.		
Liebig 94°,4 bei ? mm	Liebig 1,502 bei 18° = 1,5254 bei 0°	108,4 bei 96°.
Kopp 99,1 „ 746	Kopp 1,4903 „ 22,2 „ 1,5183 „ „	108,9 „ „
Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$. Atomgew. 78,5; Siedep. 55°.		
Gerhardt 55° bei ? mm	Gerhardt 1,125 bei 11° = 1,1415 bei 0°	74,4 bei 55°.
Kopp 55-56 „ ?	Kopp 1,1072 „ 16 „ 1,1305 „ „	75,2 „ „
Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$. Atomgew. 140,5; Siedep. 198°.		
Malaguti 195° bei ? mm	Cahours 1,250 bei 15° = 1,2654 bei 0°	134,2 bei 198°.
Cahours 196 „ ?	Kopp 1,2142 „ 19 „ 1,2324 „ „	137,8 „ „
Kopp 198 „ 749	Wöhler u. Liebig 1,196 bei ?°	

§ 39. — Diese Verbindungen bieten zahlreiche Belege zu den früher (vgl. S. 170 ff.) gefundenen Regelmäfsigkeiten.

Dafs der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 auch hier eine Differenz der spec. Volume um x.22 ungefähr entspricht, zeigt die Vergleichung folgender analoger Verbindungen (die angegebenen spec. Volume sind wiederum die für die Siedepunkte aus den Beobachtungen abgeleiteten):

		Spec. Vol.			Spec. Vol.
Chloräthyl	C_4H_5Cl	71,2-74,5	1f.gechl. Chlormethyl	$C_2H_2Cl_2$	64,5
Choramyl	$C_{10}H_{11}Cl$	135,4-137,0	1f.gechl. Chloräthyl	$C_4H_4Cl_2$	86,9-89,9
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8-86,4	Chloroform	C_2HCl_3	84,8-85,7
Chlorbutylen	$C_8H_8Cl_2$	129,5-133,7	2f.gechl. Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	105,6-109,7

Die Gleichheit der spec. Volume isomerer Verbindungen (bei den Siedepunkten derselben) zeigt sich in folgenden Fällen:

Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8-86,4	1f.gechl. Chlorelayl	$C_4H_3Cl_3$	105,4-107,2
1f. gechl. Chloräthyl	$C_4H_4Cl_2$	86,9-89,9	2f.gechl. Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	105,6-109,7

Dafs sich äquivalente Mengen Wasserstoff und Sauerstoff ohne erhebliche Volumänderung vertreten können, findet sich bei der Vergleichung folgender Verbindungen wieder:

Chloräthyl	C_4H_5Cl	71,2-74,5	2f. gechl. Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	105,6-109,7
Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	74,4-75,2	Chloral	$C_4HO_2Cl_3$	108,4-108,9

Keine der oben aufgezählten Chlorverbindungen enthält Sauerstoff aufserhalb des Radicals stehend; die spec. Volume aller dieser Verbindungen berechnen sich in grofser Ueber-

einstimmung mit den Beobachtungsresultaten, wenn man zu den schon früher stets gemachten Annahmen der spec. Volume von C zu 5,5, von H zu 5,5 und von O zu 6,1 noch die des spec. Volums von Cl zu 22,8 treten läfst. Folgende Tabelle läfst diese Uebereinstimmung beurtheilen.

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep. beobachtet	Spec. Vol. bei d. Siedep. berechnet
Elayl, zweifach-gechlort	$C_4H_2Cl_2$	79,9	78,6
Chlorkohlenstoff . . .	C_4Cl_4	115,4	113,2
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8-86,4	89,6
„ 1f. gechlort	$C_4H_3Cl_3$	105,4-107,2	106,9
„ 2f. gechlort	$C_4H_2Cl_4$	120,7-121,4	124,2
„ 3f. gechlort	C_4HCl_5	143,0	141,5
Chlorbutylen	$C_8H_8Cl_2$	129,5-133,7	133,6
Chlormethyl, 1f. gechlort	$C_2H_2Cl_2$	64,5	67,6
Chloroform	C_2HCl_3	84,8-85,7	84,9
Chlorkohlenstoff . . .	C_2Cl_4	104,3-107,0	102,2
Chloräthyl	C_4H_5Cl	71,2-74,5	72,3
„ 1f. gechlort	$C_4H_4Cl_2$	86,9-89,9	89,6
„ 2f. gechlort	$C_4H_3Cl_3$	105,6-109,7	106,9
Chloramyl	$C_{10}H_{11}Cl$	135,4-137,0	138,3
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	108,4-108,9	108,1
Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	74,4-75,2	73,5
Chlorbenzoyl	$C_{14}H_5O_2Cl$	134,2-140,8	139,5

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, dafs das spec. Volum der Chlorverbindungen durch die Annahme des spec. Volums von Cl zu 22,8 gut ausgedrückt wird. S. 308 ergab es sich, dafs ein allgemeiner Ausdruck des spec. Volums vieler Schwefelverbindungen durch die Annahme des spec. Volums von S zu 11,3 erhalten wird. Für das spec. Volum des Chlorschwefels S_2Cl *) bei dem Siedepunkt dieser Verbindung dürfte man somit den Werth $2 . 11,3 + 22,8 = 45,4$ erwarten, und diese Vorausbestimmung stimmt mit dem Beobachtungsresultat in der That genau überein :

*) Eine Condensation auf 4 Vol. Dampf würde durch die Formel S_4Cl_2 ausgedrückt; die Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten spec. Volum des Chlorschwefels ist natürlich auch bei Annahme dieser Formel gerade so grofs, wie bei Annahme der Formel S_2Cl.

Chlorschwefel S_2Cl. Atomgew. 67,5; Siedep. 140°.

Siedep.		Spec. Gew.		Spec. Vol.
Dumas	138°	Kopp	1,6802 bei 16°,7 = 1,7055 bei 0°	45,7 bei 140°.
Marchand	139	Marchand	1,686 » ?	
Kopp	144	Dumas	1,687 » ?	

§ 40. — **Bromverbindungen.** — Von hierhergehörigen Flüssigkeiten sind nur folgende so weit untersucht, dafs sich ihr spec. Volum für den Siedepunkt aus Beobachtungen ableiten läfst :

Brom Br. Atomgew. 80; Siedep. 63°.

Siedep.		Spec. Gew.		Spec. Vol.
Löwig	45° bei ? mm	Pierre	3,1872 bei 0° = 3,1872 bei 0°	27,0 bei 63°.
Balard	47 » ?	Löwig	2,98-2,99 » 15 » 3,026-3,036	28,4-28,3 » »
Andrews	58 » 760	Balard 2,966	» 10? » 2,997	28,7 » »
Pierre	63 » 760		» 20? » 3,025	28,4 » »

Die Bestimmung des spec. Gewichts durch Pierre, welcher mit sorgfältigst gereinigtem Brom operirte, differirt von Löwig's und Balard's Angaben ziemlich beträchtlich (etwa um 5 pC.). Die letzteren stimmen unter sich sehr nahe überein. Da für Balard's Bestimmung die Angabe der Temperatur fehlt, habe ich die Rechnung sowohl für 10° als für 20° als Beobachtungstemperatur vorausgesetzt geführt.

Brommethyl C_2H_3Br. Atomgew. 95; Siedep. 13°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre etwa 13° bei 759mm	Pierre 1,6644 bei 0°	58,2 bei 13°.

Bromäthyl C_4H_5Br. Atomgew. 109; Siedep. 41°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre 40°,7 bei 757mm	Pierre 1,4733 bei 0°	78,4 bei 41°.
	Löwig 1,40 » ?	

Bromamyl $C_{10}H_{11}Br$. Atomgew. 151; Siedep. 119°.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Pierre 118°,7 bei 763mm	Pierre 1,1658 bei 0°	149,2 bei 119°.

Bromelayl $C_4H_4Br_2$. Atomgew. 188; Siedep. 130°.

Siedep.		Spec. Gew.	Spec. Vol.
Regnault	129° bei 762mm	bei 21°: 2,164*) = 2,1601**)	87,0 bei 21° = 97,6 bei 130°
Cahours	130 » ?		
d'Arcet	130 » ?	» 13: 2,128 » 2,1271	88,4 » 13 » 99,9 » »
Hermann	132,5 » ?		
Pierre	132,6 » 757	» 20,8: 2,1629	86,9 » 20,8 » 97,5 » »

*) Beobachtet, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit. — **) Daraus berechnet, bezogen auf Wasser von 0° als Einheit.

§ 41. — Auch an diesen Verbindungen bestätigt es sich, dafs der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 eine constante Differenz der spec. Volume um etwa x . 22 entspricht, wie aus der Vergleichung der für Brommethyl, Bromäthyl und

Bromamyl gefundenen spec. Volume leicht zu ersehen. Das spec. Volum aller genauer untersuchten Bromverbindungen läfst sich in grofser Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten dadurch ausdrücken, dafs man zu den Annahmen für das spec. Volum von C = 5,5 und von H = 5,5 noch die von Br = 27,8 treten läfst. Die letztere Zahl stimmt aber mit den Zahlen sehr nahe überein, welche für das spec. Volum des freien Broms bei dem Siedepunkt desselben sich aus den verschiedenen Beobachtungen des spec. Gewichts dieser Substanz ableiten. Ich habe schon vor längerer Zeit (diese Annalen L, 108) es als wahrscheinlich betrachtet, dafs die spec. Volume, welche den Elementen in ihren Verbindungen bei den Siedepunkten der letzteren beizulegen sind, dieselben sind, welche ihnen im freien Zustand bei ihren Siedepunkten zukommen.

Die Uebereinstimmung der Rechnung nach den obigen Annahmen mit den Beobachtungsresultaten ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung :

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep.	
		beobachtet	berechnet
Brom	Br	27,0-28,7	27,8
Brommethyl	C_2H_3Br	58,2	55,3
Bromäthyl	C_4H_5Br	78,4	77,3
Bromamyl	$C_{10}H_{11}Br$	149,2	143,3
Bromelayl	$C_4H_4Br_2$	97,5-99,9	99,6

§ 42. — **Jodverbindungen.** — Noch kleiner als die Zahl der Bromverbindungen ist die der Jodverbindungen, für welche sich das spec. Volum bei dem Siedepunkt als Beobachtungsresultat ableiten läfst. Es sind nur folgende :

	Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Jodmethyl C_2H_3J. Atomgew. 142,1; Siedep. 43°.			
Dumas u. Péligot	40-50°	2,237 bei 22° = 2,2942 bei 0°	65,4 bei 43°.
Andrews (bei 752mm)	42,2		
Pierrre (bei 750mm)	43,8	2,1992 „ 0 „ 2,1992 „ „	68,3 „ „

Siedep.			Spec. Gew.				Spec. Vol.

Jodäthyl C_4H_5J. Atomgew. 156,1; Siedep. 71°.

Gay-Lussac	64°,6 bei ?mm	Frankland	1,9464 bei 16°	=	1,9808 bei 0°	85,9 bei 71°.
Pierre	70 „ 752	Pierre	1,9755 „ 0	„	1,9755 „ „	86,1 „ „
Andrews	71,3 „ 760	Gay-Luss.	1,9206 „ 23,3	„	1,9685 „ „	86,4 „ „
Frankland	71,6 „ 747					

Jodamyl $C_{10}H_{11}J$. Atomgew. 198,1; Siedep. 147°.

Cahours	120° bei ?mm	Frankl.	1,5111 bei 11°,5	=	1,5277 bei 0°	152,5 bei 147°.
Frankland	146 „ 750	Grimm	1,4936 „ 20	„	1,5207 „ „	153,2 „ „
Kopp	147,2-147,7 „ 740	Kopp	1,4387 „ 22,3	„	1,4676 „ „	158,8 „ „
Grimm	149 „ ?					

Auch bei der Vergleichung der spec. Volume dieser Verbindungen findet sich bestätigt, dafs der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 eine Differenz der spec. Volume um x . 22 entspricht. Die spec. Volume dieser Verbindungen lassen sich in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten durch die Annahme wiedergeben, das spec. Volum des Jods sei in seinen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben = 37,5. Mit dieser Annahme 37,5 für das spec. Volum von J und den früheren 5,5 für C und 5,5 für H berechnen sich folgende Zahlen, die mit den Beobachtungsresultaten verglichen sind:

Substanz	Formel	Spec. Vol. bei d. Siedep.	
		beobachtet	berechnet
Jodmethyl	C_2H_3J	65,4-68,3	65,0
Jodäthyl	C_4H_5J	85,9-86,4	87,0
Jodamyl	$C_{10}H_{11}J$	152,5-158,8	153,0

§ 43. — Bezüglich der *Stickstoffverbindungen* ist bis jetzt noch nicht hinreichendes Material an experimentalen Bestimmungen vorhanden, um für sie eine Betrachtung der spec. Volume auch nur in der Art vollständiger durchführen zu können, wie es für die vorhergehenden Gruppen von Verbindungen möglich war. Aus dem, was vorliegt, läfst sich indessen erkennen, dafs auch bei den von dem Ammoniak sich

ableitenden flüchtigen Basen, bei den Aetherarten der Cyansäure, bei denen der Salpetersäure und bei den als salpetrigsaure Aetherarten betrachteten Verbindungen der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 eine Differenz der spec. Volume (bei den Siedepunkten) um x . 22 entspricht. Ich gehe hier auf die spec. Volume nicht näher ein, welche den verschiedenen stickstoffhaltigen Radicalen und welche dem Stickstoff selbst in seinen verschiedenen Verbindungen beizulegen sind. Wenn auch jetzt schon sich einzelne Resultate ableiten lassen, die eine gewisse Wahrscheinlichkeit dadurch gewinnen, dafs sie aus den für verschiedene Flüssigkeiten vorliegenden Daten sich übereinstimmend ergeben, so sind doch noch neue Untersuchungen, namentlich hinsichtlich der Ausdehnung, nothwendig, dem zu discutirenden Material gröfsere Sicherheit und einige Vollständigkeit zu geben. Bei der Mittheilung der Resultate dieser Untersuchungen, die ich beabsichtige, werde ich auf die spec. Volume der Stickstoffverbindungen ausführlicher zurückkommen.

§ 44. — **Unorganische Chlor- und Bromverbindungen.** — Aufser dem Chlorschwefel, dessen spec. Volum S. 313 f. besprochen wurde, sind noch für folgende Verbindungen*) die nöthigen Untersuchungen ausgeführt, um das spec. Volum im flüssigen Zustand für den Siedepunkt ableiten zu lassen.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Chorphosphor PCl_3.	Atomgew. 137,5; Siedep. 78°.	
Dumas 78° bei 763mm	Pierre 1,6162 bei 0°	93,9 bei 78°.
Pierre 78,3 „ 752	H. Davy 1,45 bei ?	
Andrews 78,5 „ 767		
Bromphosphor PBr_3.	Atomgew. 271,0; Siedep. 175°.	
Pierre 175°,3 bei 760mm	Pierre 2,9249 bei 0°.	108,6 bei 175°.

*) Im Folgenden sind die Atomgewichte P = 31, Si = 21,3, As = 75, Sb = 129, Sn = 58, Ti = 25 angenommen.

Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol.
Chlorsilicium $SiCl_3$. Atomgew. 127,8; Siedep. 59°.		
Serullas 50° bei ? mm		
Pierre 59 „ 760	Pierre 1,5237 bei 0°	91,6 bei 59°.
Bromsilicium $SiBr_3$. Atomgew. 261,3; Siedep. 153°.		
Serullas 148-150°		
Pierre 153,4 bei 763mm	Pierre 2,8128 bei 0°	108,2 bei 153°.
Chlorarsen $AsCl_3$. Atomgew. 181,5; Siedep. 133°.		
Dumas 132° bei ? mm	Pierre 2,2050 bei 0°	94,8 bei 133°.
Pierre 133,8 „ 757	Penny u. Wallace 2,1766 bei ?	
Chlorantimon $SbCl_3$. Atomgew. 235,5; Siedep. 223°.		
H. Davy 198°	Kopp 2,676 bei 73°,2	100,7 bei 223°.
Kopp 223	gegen Wasser von 0° als Einheit	
Capitaine 230		
Bromantimon $SbBr_3$. Atomgew. 369; Siedep. 275°.		
Serullas 270°	Kopp 3,641 bei 90°	116,8 bei 275°.
Kopp 275,4	gegen Wasser von 0° als Einheit.	
Chlorzinn $SnCl_2$. Atomgew. 129; Siedep. 115°.		
Andrews 112°,5 bei 752mm	Pierre 2,2671 bei 0°	65,7 bei 115°.
Pierre 115,4 „ 753		
Dumas 120 „ 767		
Chlortitan $TiCl_2$. Atomgew. 96; Siedep. 136.		
Dumas 135° bei 763mm	Pierre 1,7609 bei 0°	63,0 bei 136°.
Pierre 136 „ 762		

Auch diese Verbindungen bieten Belege dafür, dafs gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Differenz der spec. Volume bei den Siedepunkten entspricht. Aus § 39 u. 40, wo sich die Annahmen der spec. Volume 22,8 für Cl und 27,8 für Br rechtfertigte, geht hervor, dafs dem Gehalt an x Br in einer Verbindung an der Stelle von x Cl in einer andern ein Gröfsersein des spec. Volums der ersteren Verbindung um x . 5 entspricht (27,8 — 22,8 = 5). Dieses bestätigt sich nun auch bei den eben aufgezählten unorganischen Verbindungen; die Vergleichung der Brom- und der Chlorverbindung von Phosphor, von Silicium und von Antimon ergiebt :

	Spec. Vol.		
PBr_3	108,6	14,7 = 3 . 4,9
PCl_3	93,9	
$SiBr_3$	108,2	16,6 = 3 . 5,5
$SiCl_3$	91,6	
$SbBr_3$	116,8	16,1 = 3 . 5,4.
$SbCl_3$	100,7	

Sehr merkwürdig ist noch die so sehr nahe Uebereinstimmung der spec. Volume der analogen Verbindungen PCl_3, $SiCl_3$ u. $AsCl_3$, ferner von PBr_3 u. $SiBr_3$, dann von $SnCl_2$ u. $TiCl_2$*):

	Spec. Vol.		Spec. Vol.		Spec. Vol.
PCl_3	93,9	PBr_3	108,6	$SnCl_2$	65,7
$SiCl_3$	91,6	$SiBr_3$	108,2	$TiCl_2$	63,0
$AsCl_3$	94,8.				

Diese Uebereinstimmung läfst wohl die Annahme zulässig erscheinen, Zinn und Titan, und dann Phosphor, Silicium und Arsen haben in ihren flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben gleiches spec. Volum. Geht man von den in § 39 u. 40 gerechtfertigten Annahmen des spec. Volums von Cl = 22,8 und von Br = 27,8 aus, so ergiebt sich im Mittel das spec. Volum von Sn und Ti = 18,7, und das von P, Si und As = 25. Das Antimon hat ein anderes spec. Volum (etwa = 33), wie die an der Chlorverbindung und an der Bromverbindung erhaltenen Resultate übereinstimmend ergeben.

IV. Ueber die specifischen Volume flüssiger Verbindungen im Allgemeinen.

§ 45. — Die Resultate, zu welchen das Vorhergehende führte, sind zweierlei Art: Beweise für das Statthaben ein-

*) Schreibt man die Formel des Chlorsiliciums $SiCl_2$ (unter Annahme des Atomgewichts Si = 14,2), so ist das spec. Vol. bei dem Siedepunkt = 61,1, von dem von $SnCl_2$ und $TiCl_2$ mehr abweichend, als es die für PCl_3, $SiCl_3$ und $AsCl_3$ und sodann die für PBr_3 und $SiBr_3$ gefundenen spec. Volume sind.

zelner Regelmäfsigkeiten in den spec. Volumen flüssiger Verbindungen, und Versuche, allgemeinere Ausdrücke für diese spec. Volume zu gewinnen, so dafs eine Vorausbestimmung dieser Eigenschaft und damit des spec. Gewichts möglich ist. Ich glaube gezeigt zu haben, dafs die ersteren Beweise sich jetzt mit grofser Sicherheit führen lassen, dafs aber die Versuche in letzterer Beziehung noch unsicher sind und die aufgestellten allgemeinen Ausdrücke für die spec. Volume der flüssigen Verbindungen nur als brauchbare Interpolationsformeln anzusehen sind, nicht aber theoretisch und empirisch streng bewiesene Wahrheiten enthalten. Bei dieser Sachlage, wo es sehr möglich erscheint, dafs allgemeine Ausdrücke oder Interpolationsformeln von anderer Form mit gleichem Erfolg und defshalb mit gleichem Recht aufgestellt werden können, ist es Pflicht, zu sehen, in wiefern diefs für bereits vorliegende Betrachtungsweisen vielleicht schon anerkannt werden mufs, oder was dagegen spricht, es für sie anzuerkennen.

Ich habe bereits S. 309 f. erwähnt, dafs die Gleichheit der spec. Volume von Weingeist und Schwefelkohlenstoff (für die hier für diese Substanzen angenommenen Formeln) bereits seit langer Zeit wahrgenommen ist. In neuerer Zeit sind besonders durch Schröder Ansichten wiederholt aufgestellt worden, welche die numerischen Verhältnisse der spec. Volume flüssiger Verbindungen zum Gegenstand hatten, und diesen gleiche oder in einfachen Verhältnissen stehende spec. Volume als etwas ihnen wesentlich Zukommendes beilegten.

Schön 1841 (Pogg. Ann. LII, 282) sprach Schröder im Allgemeinen aus, Gleichheit oder ein einfaches Verhältnifs der spec. Volume finde statt bei flüssigen Körpern für Temperaturen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben. 1843 (in seiner Schrift über die Molecularvolume d. chem. Verbindungen, S. 125 ff.) suchte er speciell zu zeigen, bei

Wasser, Weingeist und Aether sei (wenn wir die Formeln H_2O_2, $C_4H_6O_2$ und $C_8H_{10}C_2$ beibehalten) das Verhältnifs der spec. Volume bei solchen Temperaturen (den Siedepunkten z. B.) = 3 : 10 : 17, was den beobachteten spec. Volumen allerdings sehr genau entspricht, aber willkürlich angenommen ist, so fern auch andere s. g. einfache Verhältnisse mit gleichem Recht angenommen werden könnten. 1844 (in seiner Schrift über die Siedhitze der chem. Verbindungen, S. 94 ff.) nahm er das Verhältnifs der spec. Volume derselben Körper (was das Wasser betrifft, den Beobachtungsresultaten nicht entsprechend) = 4 : 12 : 20 an, und er glaubte allgemein zeigen zu können, die spec. Volume zweier Flüssigkeiten $C_aH_bO_c$ und $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ bei den Siedepunkten derselben stehen im Verhältnifs $(a + b + c) : (\alpha + \beta + \gamma)$; das spec. Volum einer Flüssigkeit $C_aH_bO_c$ sei bei ihrem Siedepunkt allgemein gegeben durch $(a + b + c) \times 5{,}19$ (vgl. S. 155 f.).

Ich habe schon früher (Handwörterbuch der Chemie, Supplementband, S. 423 f.), als ich noch für weniger Flüssigkeiten die Data zur Bestimmung des spec. Volums bei dem Siedepunkt genauer ermittelt hatte, hervorgehoben, dafs für mehrere Flüssigkeiten allerdings sich bei Division des spec. Volums durch die Summe der darin enthaltenen Atome C, H und O (für diese immer die hier gebrauchten Atomgewichte vorausgesetzt) nahezu dieselbe Zahl als Quotient ergiebt. Ich finde jetzt bei einer viel gröfseren Zahl von Flüssigkeiten dasselbe. Unter den 45 Flüssigkeiten $C_aH_bO_c$, deren beobachtete spec. Volume bei dem Siedepunkt (Sp. V.) S. 180 ff. zusammengestellt wurden, geben 44 den Quotienten $\frac{\text{Sp. V.}}{a + b + c}$ annähernd gleich, = 5,1 bis 5,6 (nur das Wasser ergiebt ihn erheblich abweichend, nämlich = 4,7).

Das für den Schwefel in den meisten Fällen anzunehmende spec. Volum (vgl. S. 308) 11,3 ist nahezu das zweifache, das für das Chlor (S. 313) angenommene 22,8 nahezu das vierfache, das für das Brom (S. 315) angenommene 27,8 nahezu das fünffache, das für das Jod (S. 316) angenommene spec. Volum 37,5 nahezu das siebenfache von dem nach dieser Betrachtungsweise für Kohlenstoff, für Wasserstoff und für Sauerstoff anzunehmenden spec. Volum. Für eine Verbindung $C_aH_bO_cS_dCl_eBr_fJ_g$ *) ergiebt sich, wenn Sp. Vol. wiederum das für den Siedepunkt als Beobachtungsresultat abgeleitete spec. Vol. bedeutet, der Quotient

$$\frac{\text{Sp. Vol.}}{a + b + c + 2d + 4e + 5f + 7g}$$

bei 7 unter den oben aufgezählten 8 Schwefelverbindungen = 5,3 bis 5,6, bei dem Schwefelkohlenstoff aber = 6,2;

bei den 18 Chlorverbindungen (den Chlorschwefel zugerechnet) = 5,4 bis 5,9;

bei dem Brom und den 4 Bromverbindungen = 5,4 bis 5,8;

bei den 3 Jodverbindungen = 5,4 bis 5,7.

Zu ähnlich übereinstimmenden Resultaten könnte man kommen, wenn man das spec. Volum des Zinns und Titans = das vierfache, das des Phosphors, Arsens und Siliciums = das fünffache, das des Antimons = das sechsfache von dem nach dieser Betrachtungsweise für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff anzunehmenden setzte.

Für viele Verbindungen, für die weit überwiegende Mehrzahl der bis jetzt untersuchten, läfst sich somit allerdings sagen, ihre spec. Volume bei den Siedepunkten seien Multipla, und zwar Multipla deren Vorausbestimmung möglich

---

*) Bei allen oben aufgezählten Verbindungen sind die Atomzahlen einiger in dieser allgemeinen Formel angeführten Elemente = 0.

ist, von einer Zahl, deren Werth zwischen 5,1 und 5,9 (bei den nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Flüssigkeiten zwischen 5,1 und 5,6) schwankend gefunden worden ist.

Dieses factische Resultat — welches die spec. Volume der Flüssigkeiten unabhängig von den Ansichten über ihre rationelle Constitution annähernd zu berechnen zuläfst — nicht als eine allgemeine Gesetzmäfsigkeit ausdrückend zu betrachten, hindern vorzugsweise die für die spec. Volume des Wassers und des Schwefelkohlenstoffs bei den Siedepunkten derselben gefundenen Zahlen, an deren Genauigkeit nicht zu zweifeln ist. Doch ist auch hervorzuheben, dafs die wie oben dargelegt sich ergebenden Quotienten, weil in kleinen Zahlen ausgedrückt, übereinstimmender aussehen als sie wirklich sind; die Quotienten schwanken im Allgemeinen zwischen 5,1 und 5,9, d. h. um 16 pC. des ganzen Werths (bei den nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Substanzen zwischen 5,1 und 5,6, d. h. um fast 10 pC. des ganzen Werths). Wollte man mit der Mittelzahl aus diesen Quotienten die spec. Volume der Flüssigkeiten rückwärts berechnen, so erhielte man (abgesehen von den viel gröfseren Differenzen bei Wasser und Schwefelkohlenstoff) berechnete spec. Volume, die im Vergleich mit den beobachteten spec. Volumen Differenzen bis zu 8 pC. (respect. bis zu 5 pC.) zeigen würden.

Ganz abweichend sind aber die für Wasser und für Schwefelkohlenstoff*) sich ergebenden Quotienten (4,7 u. 6,2),

---

*) Beachtenswerth ist wohl auch, dafs das spec. Vol. des Quecksilbers (Hg = 100) von 5,1 bis 5,9 oder einem Multiplum davon ganz verschieden ist. Nach den übereinstimmenden Angaben des spec. Gewichts des reinen Quecksilbers bei 0° (13,596 nach Regnault's, 13,595 nach meiner Bestimmung) und nach Regnault's Formel für die Ausdehnung desselben ist sein spec. Volum bei dem Siedepunkt = 7,85. Wollte man auch sagen, das Quecksilber sei im

sowohl unter sich als von den bei den anderen Flüssigkeiten nach der obigen Betrachtung sich ergebenden Quotienten. Eine einzige Abweichung von einem sonst in vielen Fällen sich ergebenden gemeinsamen Resultat genügt aber, letzteres nicht als eine in der Natur begründete Regelmäfsigkeit ansehen zu lassen, wenn nicht Gründe vorliegen, jene Abweichung als eine Ausnahme zu betrachten. Ich will, da weiter keine Verbindungen untersucht sind die zu dem Schwefelkohlenstoff in näherer Beziehung stehen, hier nur für das Wasser zeigen, dafs kein Grund vorliegt, wefshalb das für es beobachtete spec. Volum nicht zu berücksichtigen wäre. Zeigte dieses Beobachtungsresultat in keiner Weise eine Uebereinstimmung mit dem, was an Regelmäfsigkeiten in Betreff der spec. Volume der Flüssigkeiten festgestellt ist, so dürfte man vielleicht an ein ausnahmweises Verhalten des Wassers glauben. Aber das für Wasser H_2O_2 beobachtete spec. Volum 18,8 steht in guter Uebereinstimmung mit diesen Regelmäfsigkeiten, wie sich z. B. daran zeigt, dafs es in Zusammenstellung mit anderen Verbindungen für gleiche Zusammensetzungsdifferenz gleiche Differenz der spec. Volume hervortreten läfst. Im Folgenden ist das Wasser zusammengestellt mit Alkoholen, für deren homologe Reihe es als Ausgangspunkt betrachtet werden kann; mit Weingeist und Aether, die sich als durch successive Ersetzung von H durch C_4H_5, mit Essigsäure und wasserfreier Essigsäure, die sich als durch successive Ersetzung von H durch $C_4H_3O_2$ aus ihm bildend betrachtend lassen. Die für die Siedepunkte beobachteten spec. Volume sind :

---

freien Zustand Hg_2, sein Atomgewicht 200 und sein spec. Volum 15,7 (= 3 . 5,2), so ist doch immer 100 das Atomgewicht des in Verbindungen eingehenden Quecksilbers, und für dieses in seinen Verbindungen dasselbe spec. Volum wie im freien Zustand (vgl. S. 315) vorauszusetzen.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	18,8	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	18,8	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	18,8
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	41,9-42,2	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	61,8-62,5	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	63,5-63,8
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	61,8-62,5	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	105,6-106,4	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	109,9-110,1.

Das beobachtete spec. Volum des Wassers pafst ganz gut in diese Reihen; besser als das nach der oben besprochenen Ansicht zu 4 × (5,1 bis 5,6) sich berechnende passen würde.

Man kann somit wohl sagen, dafs ein annehmbarer allgemeiner Ausdruck für die spec. Volume der Flüssigkeiten auch das des Wassers mit dem Beobachtungsresultat genügend übereinstimmend enthalten mufs. Der Umstand, dafs dieses bei der S. 321 ff. besprochenen Betrachtungsweise nicht möglich ist, läfst mich dieselbe als unzulässig betrachten und der, allerdings etwas weniger einfachen aber die spec. Volume aller genauer untersuchten Flüssigkeiten umfassenden und mit den Beobachtungsresultaten genauer übereinstimmend wiedergebenden Betrachtungsweise, die S. 173 ff. u. 303 ff. dargelegt wurde, den Vorzug geben.

---

§ 46. — Es wurden S. 172 f. viele Fälle hervorgehoben, wo ungleich zusammengesetzte Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten gleiche oder nahezu gleiche spec. Volume zeigen. In noch gröfserer Zahl zeigen sich solche Fälle, wenn man, ohne Rücksicht auf constante Zusammensetzungsdifferenzen, die spec. Volume aller in Beziehung auf diese Eigenschaft bekannten Flüssigkeiten durchmustert. Es zeigt sich hier, als ein empirisches Resultat, welchem vielleicht eine tieferliegende Gesetzmäfsigkeit zu Grunde liegt, dafs von sehr vielen Substanzen diejenigen Quantitäten, welche im dampfförmigen Zustand gleich grofse Räume erfüllen, dieses auch mindestens sehr annähernd im flüssigen Zustande bei ihren Siedepunkten

thun. Nach den allgemeinen Ausdrücken, welche wir oben für die verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen aufstellten, berechnen sich für die Glieder jeder solcher Gruppe auch Zahlen, die unter sich sehr nahe übereinstimmen; ist indefs für jede solche Gruppe wirklich die Gleichheit der spec. Volume bei den Siedepunkten etwas wesentlich Gesetzmäfsiges, so zeigen sich auch in dieser Beziehung jene allgemeinen Ausdrücke nur als approximativ brauchbare, nicht als solche, welche die eigentlich zu Grunde liegende Gesetzmäfsigkeit vollständig und richtig aussprechen. Ich will von den Gruppen mit Gliedern von gleichem oder sehr annähernd gleichem spec. Volum bei den Siedepunkten hier nur einige anführen, und die nach den oben mitgetheilten allgemeinen Ausdrücken berechneten spec. Volume beifügen, um das Urtheil zu erleichtern, in wiefern jene Ausdrücke die annähernde Gleichheit der spec. Volume jeder Gruppe involviren.

		Spec. Vol.	
		beobachtet	berechnet
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	41,9-42,2	40,8
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	40,9-41,8	42,0
Schweflige Säure	S_2O_4	43,9	42,6
Brom	Br_2	54,0-57,4	55,6
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	56,0-56,9	56,2
Brommethyl	C_2H_3Br	58,2	55,3
Weingeist	$C_4H_6O_2$	61,8-62,5	62,8
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5-63,8	64,0
Ameisensaures Methyl	$C_4H_4O_4$	63,4	64,0
Schwefelkohlenstoff	C_2S_4	62,2-62,4	
1f.-gechlortes Chlormethyl	$C_2H_2Cl_2$	64,5	67,6
Jodmethyl	C_2H_3J	65,4-68,3	65,0
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	85,4	86,0
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4$	83,7-85,8	86,0
Ameisensaures Aethyl	$C_6H_6O_4$	84,9-85,7	86,0
Chloroform	C_2HCl_3	84,8-85,7	84,9
1f.-gechlortes Chloräthyl	$C_4H_4Cl_2$	86,9-89,9	89,6
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8-86,4	89,6
Jodäthyl	$C_{10}H_{11}J$	85,9-86,4	87,0

		Spec. Vol. beobachtet	berechnet
Aether	$C_8H_{10}O_2$	105,6-106,4	106,8
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4-107,8	108,0
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4-107,8	108,0
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,9-110,1	109,2
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	103,6-104,0	106,8
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	108,4-108,9	108,1
2f.-gechlortes Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	105,6-109,7	106,9
1f.-gechlortes Chlorelayl	$C_4H_3Cl_3$	105,4-107,2	106,9
Chlorkohlenstoff	C_2Cl_4	104,3-107,0	102,2
Valeriansaures Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	148,7-149,6	152,0
Buttersaures Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,1-149,4	152,0
Essigsaures Butyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,3	152,0
Ameisensaures Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,4-150,2	152,0
Benzoësaures Methyl	$C_{16}H_8O_4$	148,5-150,3	152,0
Naphtalin	$C_{20}H_8$	149,2	154,0
Schwefligsaures Aethyl	$C_8H_{10}S_2O_6$	148,8-149,5	149,4
Bromamyl	$C_{10}H_{11}Br$	149,2	143,3
Jodamyl	$C_{10}H_{11}J$	152,5-158,8	153,0
Zimmtsaures Aethyl	$C_{22}H_{12}O_4$	211,3	207,0
Bernsteinsaures Aethyl	$C_{16}H_{14}O_8$	209,0	205,0.

Unter diesen Verbindungen scheinen einige zu sein, deren spec. Volum mit dem anderer Flüssigkeiten übereinstimmt, weil es nicht genau ermittelt ist. — Häufig zeigt sich bei Flüssigkeiten, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, annähernde Gleichheit der spec. Volume dann, wenn die Summen der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome dieselbe Zahl sind. Es erinnert dieses an die S. 321 ff. erörterten Betrachtungen, findet aber auch im Folgenden seine Erklärung.

Die vollständige oder annähernde Gleichheit der spec. Volume verschiedener Verbindungen kann theils darauf beruhen, dafs die spec. Volume einzelner Elemente gleich oder nahezu gleich anzunehmen sind, theils darauf, dafs das spec. Volum eines Elements der Summe der spec. Volume der in einem bestimmten Atomcomplex enthaltenen Atome gleich oder nahezu gleich ist. So war oben das spec. Volum

von C gleich dem von H = 5,5 angenommen worden, und das spec. Volum des in einem Radical enthaltenen Sauerstoffs nahezu eben so grofs, = 6,1. So ist die Summe der spec. Volume von 2 At. Sauerstoff innerhalb eines Radicals (2 . 6,1) + 2 At. Sauerstoff aufserhalb eines Radicals (= 2 . 3,9) sehr nahe gleich der der spec. Volume von 4 At. Kohlenstoff oder Wasserstoff (2 . 6,1 + 2 . 3,9 = 20,0; 4 . 5,5 = 22,0). So ist das spec. Volum des Broms (27,8) sehr nahe gleich dem des Methyls C_2H_3 oder von 5 At. Kohlenstoff (27,5), und viele solcher mindestens sehr annähernd gleich sich ergebender Zahlen lassen sich noch zusammenstellen. Die Gleichheit der spec. Volume vieler Verbindungen ist vielleicht ganz vergleichbar dem Umstand, dafs viele Verbindungen, bei verschiedener Zusammensetzung, doch gleiches oder sehr annähernd gleiches Atomgewicht haben. Dasselbe Atomgewicht haben nicht nur die analogen Verbindungen von Elementen mit gleichem Atomgewicht, sondern auch viele sehr verschiedenartige Verbindungen. So z. B. Ameisensäure, Weingeist, Untersalpetersäure; ferner Aether, Butylalkohol, Propionsäure, ameisensaures Aethyl; ferner Caproylalkohol, Valeriansäure, propionsaures Aethyl, wasserfreie Essigsäure; ferner Phenol und Zweifach-Schwefelmethyl, und viele andere. Auch hier kann es einerseits Elemente mit gleichem oder nahezu gleichem Atomgewicht geben, und andrerseits das Gewicht eines Atomcomplexes dem eines Elements oder eines andern Atomcomplexes gleich sein. Wie die Summen der Atomgewichte der Bestandtheile in vielen Verbindungen zur Gleichheit compensirt sein können, kann es auch mit den Summen der spec. Volume der Fall sein.

---

§ 47. — Das Vorstehende trägt vielleicht dazu bei, die Untersuchung, wie das spec. Gewicht von der Zusammensetzung abhängt, etwas zu fördern. Einzelne Regelmäfsig-

keiten stellen sich mit Bestimmtheit heraus, so dafs an ihrer Existenz kaum ein Zweifel sein dürfte, wenn auch neue Untersuchungen wünschenswerth sind, um zu entscheiden, in welcher Allgemeinheit diese Regelmäfsigkeiten stattfinden (so z. B. ob die Gleichheit isomerer Verbindungen allgemein statt hat oder nur dann, wenn die isomeren Substanzen demselben chemischen Typus angehören). — Für besonders wichtig halte ich die weitere Prüfung des Resultats, dafs die Bestandtheile einer Verbindung in dieser bei dem Siedepunkt der letzteren mit demselben spec. Volum enthalten sind, welches ihnen selbst in dem freien Zustande zukommt. Ich hätte gewünscht, Quecksilberverbindungen in dieser Beziehung untersuchen zu können, aber die unorganischen Verbindundungen dieses Metalls (Chlor-, Brom- und Jodverbindungen) haben die Schmelz- und namentlich die Siedepunkte so hoch, dafs ich von der Ermittlung der spec. Volume für die letzteren abstehen mufste; die organischen Quecksilberverbindungen (Quecksilberäthyl z. B. und seine Verbindungen) gestatten vielleicht die Lösung der Frage, ob bei ihren Siedepunkten das Quecksilber in ihnen mit der Raumerfüllung enthalten ist, die ihm im freien Zustande zukommt. Eine besondere Wichtigkeit gewänne dieser Gegenstand, wenn es sich bestätigt, dafs in einzelnen Fällen demselben Element in seinen Verbindungen verschiedene spec. Volume beizulegen sind, d. h. dafs dasselbe Element in seinen Verbindungen in verschiedenen Modificationen enthalten sein kann. Ohne dafs ein eigentlicher Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht daraus erwüchse, darf hier doch daran erinnert werden, dafs für diejenigen Elemente, für welche in dem Vorhergehenden verschiedene spec. Volume, d. h. verschiedene Modificationen, anzunehmen waren, nämlich für Sauerstoff und Schwefel, die Existenz verschiedener Modificationen allerdings unzweifel-

haft ist*). — Bezüglich dessen, wie man sich die oben besprochenen Verbindungen im flüssigen Zustand räumlich zusammengesetzt denken kann, und der allgemeinen Ausdrücke zur Bestimmung des spec. Volums derselben habe ich angeführt, was für und was gegen die Betrachtungsweise spricht, welche mir hier als die zweckentsprechendste erschien; das Material zur Prüfung dieser Betrachtungsweise habe ich möglichst vervollständigt, und die hier gegebene Zusammenstellung desselben kann vielleicht dazu dienen, die Begründung von Ansichten zu erleichtern, welche den Kern der Sache besser greifen und eine richtigere Theorie der spec. Volume der Flüssigkeiten geben, als es mir gelungen ist.

V. Nachträgliches zu der Untersuchung über die Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung.

§ 48. — Es lag nahe, für die Abhängigkeit des Siedepunkts von der chemischen Zusammensetzung bei organischen Verbindungen in ähnlicher Weise einen allgemeinen Ausdruck aufzusuchen, wie sich dieses für die Abhängigkeit des spec. Volums von der Zusammensetzung mit einigem Erfolg durchführen liefs. Die Voraussetzungen : jedes Element übe einen bestimmten Einflufs auf den Siedepunkt der es enthaltenden Verbindung aus, dieser Einflufs sei als constant anzunehmen, wenn das Element an derselben Stelle sich innerhalb der Verbindungen befinde, als verschieden grofs, wenn es an verschiedenen Stellen (innerhalb oder aufserhalb eines Radicals) stehe — führten indefs nicht zu einem Ausdruck von solcher Allgemeinheit und Uebereinstimmung mit den

*) Die Betrachtung der spec. Volume der stickstoffhaltigen Verbindungen, welche ich nächstens mittheilen werde, giebt gewichtige Gründe dafür, dafs das spec. Volum eines Bestandtheils in einer Verbindung bei dem Siedepunkt derselben dasselbe ist, wie im freien Zustand, und dafs dasselbe Element (in Verbindungen, welche verschiedenen Typen angehören) verschiedene spec. Volume haben kann.

Beobachtungen, dafs ich jetzt schon auf diesen Versuch ausführlicher eingehen möchte.

Nachdem einmal die Existenz von Siedepunktsregelmäfsigkeiten dargethan war, beschäftigten sich mehrere Forscher damit, den Einflufs zu bestimmen, welchen das Zu- oder Austreten einer bestimmten Anzahl Atome eines Elements auf den Siedepunkt ausübe. Die Resultate dieser Bestrebungen waren ziemlich differirend. So nahm z. B. Gerhardt für die dem Mehrgehalt einer Verbindung an 2 C entsprechende Erhöhung des Siedepunkts 35 bis 35°,5, Schröder früher 31°, später 28°,8, Löwig 76°,8 an; für die dem Mehrgehalt einer Verbindung an 2 H entsprechende Erniedrigung des Siedepunkts nahm Gerhardt 15°, Schröder zuerst 3°, dann 10°, zuletzt 7°,2, Löwig 58°,4 an. Die Ursache der Differenzen liegt hauptsächlich darin, dafs mitunter Verbindungen von sehr ungleichem chemischem Character zur Vergleichung zusammengestellt wurden.

Auch wenn man nur solche Verbindungen der Vergleichung unterwirft, welche nach den in der Chemie jetzt gültigen Ansichten chemisch ähnliche sind, läfst sich nicht mit Sicherheit ermitteln, welcher Einflufs auf den Siedepunkt dem einen oder dem andern Element allgemein beizulegen sei. Dafs man bei verschiedenen Klassen von Verbindungen zu differirenden Resultaten kommen mufs, geht schon daraus hervor, dafs bei verschiedenen Gruppen homologer Substanzen derselben Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 nicht immer dieselbe Siedepunktsdifferenz entspricht (vgl. S. 28 ff.). Für einzelne Klassen organischer Verbindungen, bei welchen für diese Zusammensetzungsdifferenz stets sehr nahe dieselbe Siedepunktsdifferenz gefunden wurde, scheint aber überhaupt der Einflufs des Kohlenstoffs und des (in Radicalen enthaltenen) Wasserstoffs auf den Siedepunkt ein nahezu constanter zu sein, und es lassen sich viele der Siedepunkte, die in dem

ersten Theil dieser Abhandlung (S. 2 ff.) sich angegeben finden, und manche dort nicht angeführte noch in anderer Art, als dort geschehen, der Betrachtung unterwerfen.

§ 49. — Für eine Reihe homologer Alkohole, Säuren und Aetherarten ergab sich S. 4 ff., dafs bei ihnen der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 die Siedepunktsdifferenz x . 19° entspricht; dafs der Siedepunkt einer Säure um 40° höher liegt, als der der entsprechenden Alkoholart, und um 82° höher als der der isomeren Aetherart. Von dem Siedepunkt des Weingeists = 78° ausgehend berechnete ich nach diesen drei Sätzen die Siedepunktstabelle :

Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$		Säuren $C_nH_nO_4$		Aetherarten $C_nH_nO_4$	
$C_2H_4O_2$	59°	$C_2H_2O_4$	99°		
$C_4H_6O_2$	78	$C_4H_4O_4$	118	$C_4H_4O_4$	36°
$C_6H_8O_2$	97	$C_6H_6O_4$	137	$C_6H_6O_4$	55
$C_8H_{10}O_2$	116	$C_8H_8O_4$	156	$C_8H_8O_4$	74
$C_{10}H_{12}O_2$	135	$C_{10}H_{10}O_4$	175	$C_{10}H_{10}O_4$	93
$C_{12}H_{14}O_2$	154	$C_{12}H_{12}O_4$	194	$C_{12}H_{12}O_4$	112
$C_{14}H_{16}O_2$	173	$C_{14}H_{14}O_4$	213	$C_{14}H_{14}O_4$	131
$C_{16}H_{18}O_2$	192	$C_{16}H_{16}O_4$	232	$C_{16}H_{16}O_4$	150

u. s. w.

Diese Tabelle umfafst zunächst nur die Siedepunkte Einer Reihe von Alkoholen, Einer Reihe einbasischer Säuren und Einer Reihe homologer Aetherarten, aber aus ihr lassen sich die Siedepunkte vieler anderen Alkohole, Säuren und Aetherarten einfach ableiten :

> Eine Verbindung siedet, im Vergleich mit einer analogen in der obenstehenden Tabelle enthaltenen, bei einem Mehrgehalt an x C um x . 14°,5 höher, bei einem Mindergehalt an x C um 14°,5 niedriger; bei einem Mehrgehalt an x H um x . 5° niedriger, bei einem Mindergehalt an x H um x . 5° höher *).

*) Diese Zahlen kommen denjenigen sehr nahe, welche Schröder bei seinen späteren Untersuchungen für den Einflufs des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs auf den Siedepunkt angenommen hatte (vgl. S. 331).

Die so sich berechnenden Zahlen*) nähern sich fast stets den beobachteten sehr genügend; sie stimmen mit den im ersten Theil dieser Abhandlung als „theoretische Siedepunkte" gegebenen Zahlen genau oder fast genau überein.

Der Siedepunkt des Phenols $C_{12}H_6O_2$, welches 8 C mehr enthält als die bei 78° siedende Alkoholart $C_4H_6O_2$, berechnet sich z. B. hiernach zu 78 + 8.14,5 = 194°; ebenso aus der 8 H mehr enthaltenden, bei 154° siedenden Alkoholart $C_{12}H_{14}O_2$ zu 154 + 8.5 = 194°. Die S. 17 zusammengestellten Beobachtungen ergaben 184 bis 188°.

Den Character eines Alkohols hat auch das Styron $C_{18}H_{10}O_2$; für es berechnet sich, durch Vergleichung mit dem bei 116° siedenden Alkohol $C_8H_{10}O_2$, der Siedepunkt zu 116 + 10.14,5 = 261°; beobachtet wurden (S. 18) 250 und 254°.

Für die Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 137° siedenden Säure $C_6H_6O_4$, der Siedepunkt zu 137 + 8.14,5 = 253°; ich beobachtete 250°.

Für die Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$ berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 156° siedenden Säure $C_8H_8O_4$, der Siedepunkt zu 156 + 2.14,5 = 185°; Meyer und Zenner beobachteten 190°, Reinsch 191°.

Für die Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 156° siedenden Säure $C_8H_8O_4$, der Siedepunkt zu 156 + 10.14,5 = 301°; beobachtet wurden (S. 18) 293 bis 304°.

Für Verbindungen von der Constitution der zusammengesetzten Aetherarten mögen hier noch einige Beispiele gegeben werden.

---

*) Es führt zu demselben Resultat, ob man den Siedepunkt einer Substanz durch Vergleichung mit einer analogen Verbindung von gleichem Kohlenstoffgehalt oder von gleichem Wasserstoffgehalt berechnet.

Für die isomeren Verbindungen : benzoësaures Methyl und essigsaures Phenyl, beide $C_{16}H_8O_4$, berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 74° siedenden Aetherart $C_8H_8O_4$, der Siedepunkt zu 74 + 8 . 14,5 = 190°; beobachtet wurde für das erstere 199°, für das letztere 188° (vgl. S. 15 u. 17).

Für zimmtsaures Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$ berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 112° siedenden Aetherart $C_{12}H_{12}O_4$, der Siedepunkt zu 112 + 10 . 14,5 = 257°; beobachtet wurden 260 bis 266° (vgl. S. 18).

Für essigsaures Propylenyl $C_{10}H_8O_4$ berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 74° siedenden Aetherart $C_8H_8O_4$, der Siedepunkt zu 74 + 2 . 14,5 = 103°; Zinin beobachtete 105°.

Für benzoësaures Propylenyl und zimmtsaures Methyl, beide $C_{20}H_{10}O_4$, berechnet sich, durch Vergleichung mit der bei 93° siedenden Aetherart $C_{10}H_{10}O_4$, der Siedepunkt zu 93 + 10 . 14,5 = 238°; Zinin beobachtete für das erstere 242°, E. Kopp für das letztere 241°.

§ 50. — Es mehren sich stets die Beweise für das Statthaben einzelner Siedepunktsregelmäſsigkeiten, welche ich in dem ersten Theile dieser Abhandlung zusammengestellt habe. Ich habe z. B. dort (S. 15) hervorgehoben, daſs die benzoësauren und Benzyl-Verbindungen im Allgemeinen um 78° höher sieden als die valeriansauren und Amyl-Verbindungen (erstere enthalten 4 C mehr und 4 H weniger als die entsprechenden letzteren; 4 . 14,5 + 4 . 5 = 78), und konnte dafür bereits eine ziemliche Anzahl einzelner Fälle als Belege anführen; seitdem veröffentlichte Untersuchungen haben neue Beweise dafür gebracht.

Cannizzaro zeigte, daſs das einfach-gechlorte Toluol $C_{14}H_7Cl$ identisch ist mit Chlorbenzyl; demnach ist diese Verbindung vergleichbar mit Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$. Letzteres siedet bei 101 bis 102° (vgl. S. 311). Für das Chlorbenzyl wäre

der um 78° höhere Siedepunkt 179 bis 180° zu erwarten; Cannizzaro beobachtete 175 bis 176°.

Hiernach ist auch das Toluol $C_{14}H_8$ als Benzylwasserstoff vergleichbar mit dem Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$. Letzterer siedet nach Frankland bei 30°. Für das Toluol wäre der um 78° höhere Siedepunkt 108° zu erwarten; die Beobachtungen (vgl. S. 29) ergaben dafür 104 bis 114°.

Ein weniger gut übereinstimmendes Resultat ergiebt die Vergleichung des Valeronitryls $C_{10}H_9N$ und des Benzonitryls $C_{14}H_5N$; ersteres siedet bei 125 bis 128° (vergl. S. 21), letzteres bei 191° nach Fehling, bei 192° nach Limpricht und Uslar. Die Differenz ist nur etwa 63 bis 67°, von 78° ziemlich entfernt. Noch weniger Uebereinstimmung zeigt sich bei Amylamin $C_{10}H_{13}N$ (Siedep. 95° nach Wurtz) und Toluidin $C_{14}H_9N$ (198° nach Muspratt und Hofmann). Doch glaube ich nicht, dafs diese einzelnen Fälle die Ansicht widerlegen können, eine so häufig, in der grofsen Mehrzahl der Fälle, sich zeigende Regelmäfsigkeit existire wesentlich, nicht nur zufällig.

Ueber die Bereitung des Calomels aus Sublimat mittelst schwefliger Säure;

von *F. Sartorius.*

In Wittstein's Vierteljahrsschrift Bd. IV, S. 373 werden Versuche von den Herren Muck und Zinkeisen über die in diesen Annalen Bd. XC, S. 124 vorgeschlagene Bereitungsweise des Calomels auf nassem Wege angegeben, die zeigen sollen, dafs nach dieser Methode nur etwa die Hälfte des Sublimats in Calomel verwandelt werden könne, dafs sie also unzweckmäfsig sei. Nach Herrn Zinkeisen könne man die

Verwandlung nur dadurch vollständig bewirken, dafs man zur Ausfällung schwefligsaures Alkali anwende, wodurch dann leicht eine partielle Reduction zu Metall statt finde und das Calomel grau werde.

In Betracht der Vortheile, welche die vorgeschlagene Bereitungsweise dieses wichtigen Präparats darzubieten schien, hielt ich es für der Mühe werth, neue Versuche darüber anzustellen, bevor sie als unbrauchbar verworfen und vergessen wird. Diese mehrfach abgeänderten Versuche haben mich überzeugt, dafs nach diesem Verfahren der Calomel vortheilhaft bereitet und der Sublimat ohne Anwendung von Alkali so gut wie vollständig in Calomel verwandelt werden kann, sobald der Sublimat in der gehörigen gröfseren Menge Wasser aufgelöst ist. 100 Grm. Sublimat, in der 8000fachen Menge Wassers (8 Pfund) aufgelöst, mit schwefliger Säure gesättigt und längere Zeit zwischen 70 und 80° C. erhitzt, gaben mir 84,6 Grm. Calomel. Nach der Rechnung müssen 86,9 erhalten werden. Die Wirkung findet nicht auf einmal, sondern nur allmälig statt; man darf daher den Calomel nicht zu früh abfiltriren, oder mufs die noch schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit zur Sicherheit noch einmal erhitzen. Der Verlust an Calomel ist hierbei wohl nicht gröfser als bei jeder anderen Bereitungsweise. Bei Bereitung im Grofsen könnte das aufgelöst bleibende Quecksilber nach der Entfernung der schwefligen Säure durch Kochen durch Ausfällung mit Natronlauge oder Schwefelleberlösung (bereitet durch Auflösen von Schwefel in heifser Natronlauge oder Kalkmilch) verwerthet werden. Das so bereitete Calomel ist stets krystallinisch, häufig, wie angegeben wird, mit kreuzweiser Verwachsung der mikroscopischen Krystalle.

Ueber das Catechu und seine Säuren;

von Dr. *C. Neubauer*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Obgleich die Gerbstoffe jedenfalls zu den unerquicklichsten Körpern der organischen Chemie gehören, so ist doch durch die schöne, verdienstvolle Arbeit Strecker's der erste Lichtstrahl in diese Körpergruppe gefallen. Nachdem der Beweis geliefert war, dafs die Gallusgerbsäure zu der Klasse der Glucoside zu rechnen ist, mufste das Interesse auch für die übrigen hierher gehörigen Körper wieder erweckt werden. — Die vorliegende Arbeit unternahm ich in der Hoffnung, eine ähnliche Beziehung zwischen der Catechugerbsäure und Catechusäure aufzufinden, wie sie Strecker mit der Gallusgerbsäure und Gallussäure so schön gelungen ist, allein meine Bemühungen scheiterten sogleich an der Darstellung der reinen Catechugerbsäure, welche mir nach keiner der bekannten Methoden gelingen wollte.

Zuerst versuchte ich nach der von Berzelius in seinem Lehrbuche Bd. IV, S. 470 angegebenen Methode, die Gerbsäure aus dem Catechu zu gewinnen. Hiernach soll der klar filtrirte wässerige Auszug des Catechus mit Schwefelsäure gefällt und durch Zersetzung der erhaltenen Verbindung von Gerb- und Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd die Gerbsäure rein in Lösung erhalten werden, worauf sie nach der Verdunstung im Vacuo neben Schwefelsäure als durchsichtige, zusammenhängende, nicht gesprungene Masse, die sich in Wasser leicht löst, zurückbleiben soll. — Bei der Ausführung der Methode habe ich jedoch gefunden, dafs sich die Fällung mit Schwefelsäure nicht so leicht erreichen läfst. Selbst eine sehr concentrirte Lösung von Catechu, erhalten durch Ausziehen von Bombay-Catechu mit dem gleichen Gewicht Wasser, gab keine

zur Darstellung der Gerbsäure günstige Flüssigkeit. Vermischt man nämlich eine solche Lösung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich allerdings ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, allein derselbe ist gering und so fein in der Flüssigkeit suspendirt, dafs an ein Filtriren gar nicht zu denken ist. Ja selbst durch Stehenlassen und gelindes Erwärmen gelang es mir nicht, die Verbindung zu Flocken zu vereinigen, so dafs eine Filtration möglich gewesen wäre. — In einem kalt bereiteten wässerigen Auszug von Catechu giebt Schwefelsäure nur einen geringen Niederschlag; nimmt man aber eine warm oder heifs bereitete Lösung, so bewirkt Schwefelsäure allerdings sogleich eine sehr starke Fällung, dieselbe rührt aber in diesem Falle nicht allein von der Gerbsäure her, sondern hauptsächlich von der nunmehr mit in Lösung übergegangenen Catechusäure, die, wie ich gefunden habe, von Schwefelsäure sogleich in dicken gelben Flocken gefällt wird.

Als Berzelius im Jahre 1828 seine Untersuchungen über den Catechugerbstoff ausführte, war die 1832 von Nees von Esenbeck entdeckte Catechusäure und ihre Eigenschaften noch nicht bekannt. Berzelius benutzte zur Fällung mit Schwefelsäure einen warm bereiteten Auszug (Berz. Jahresbericht 1828), und können wir wohl mit Bestimmtheit annehmen, dafs auch Berzelius keinen reinen Gerbstoff in Händen gehabt hat, sondern jedenfalls ein Gemisch von Gerbstoff und Catechusäure. Als ich durch viele mifsglückte Versuche so die Ueberzeugung gewonnen hatte, dafs ich nach dieser Methode nicht zum Ziele kommen konnte, versuchte ich den zweiten, von ihm in seinem Lehrbuche Bd. IV, S. 471 angegebenen Weg, nämlich die auch bei der Darstellung der Gallusgerbsäure gebräuchliche Deplacirungsmethode mit Aether. — Zu diesen Versuchen benutzte ich zuerst braunes Bombay-Catechu. Dasselbe wurde fein gepul-

vert in einem Deplacirungsapparat mit officinellem Aether so lange behandelt, als dieser noch beim Verdunsten einen erheblichen Rückstand liefs. Die erhaltene, schwach gelblich gefärbte ätherische Lösung, die sich aber nicht wie bei der Gallusgerbsäure in zwei Schichten theilt, wurde auf verschiedene Weise zur Trockne verdunstet, nämlich das eine Mal kalt über Schwefelsäure, das zweite Mal durch gelindes Erwärmen im Wasserbade. In beiden Fällen hinterblieb eine poröse, sich etwas ins Bräunliche ziehende Masse, die entfernt der Gallusgerbsäure im Aeufseren glich und auch wie diese eine geringe Menge Aether hartnäckig zurückhielt. Um sie hiervon zu befreien, löste ich die ganze, nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Masse in wenig Wasser und erwärmte die Lösung nach Strecker's Vorschlag kurze Zeit gelinde im Wasserbade. Die Lösung war gelblich-braun gefärbt, der ätherische Geruch sehr bald verschwunden, aber darin einige grüne unlösliche Flocken suspendirt, die durch Filtration getrennt wurden. Beim Erkalten über Schwefelsäure schieden sich aus dieser Lösung eine Masse kleiner weifser Krystalle aus, die unter dem Mikroscop sich als feine Nadeln zeigten und die ich dem äufseren Ansehen nach für Catechusäure hielt. Diese Krystallnadeln konnten aber auch die von Runge beobachtete krystallisirbare Verbindung von Catechugerbsäure mit einer Base sein (?), deren Natur aber bis jetzt noch nicht näher ermittelt ist. (Berzelius, Bd. IV, S. 472.)

Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt; sie hatten eine gelbliche Farbe, während eine dunklere Mutterlauge ablief, die Leimlösung fällte und aus der sich keine Krystalle mehr erhalten liefsen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sich die Krystalle bei gelindem Erwärmen leicht lösten, gelang es, dieselben vollkommen weifs zu erhalten.

Die oben angeführte krystallinische Verbindung von Catechusäure mit einer Base soll nach Runge sich nur zuweilen im Catechu finden und zu erhalten sein durch einfaches Schütteln von Catechu mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers soll die Verbindung als körnige Krystallisation zurückbleiben. Die Substanz ist nach Runge in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und schmelzbar wie Wachs. Ihre wässerige Lösung fällt Leimlösung nicht und giebt mit Salz- und Schwefelsäure Niederschläge, wobei die Base abgeschieden werden soll. Ich habe diese Versuche häufig wiederholt und zwar mit verschiedenen Catechusorten, allein es ist mir nie gelungen, beim freiwilligen Verdunsten des Aethers eine Krystallisation zu bemerken, sondern immer nur aus der wässerigen Lösung des ätherischen Extracts. Wie ich nun durch ihr Verhalten zu Reagentien, sowie später durch die Elementaranalyse fand, bestand diese Krystallisation, wie ich gleich Anfangs vermuthete, aus Catechusäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färbte sich die Masse intensiv purpurviolett.

Mit Natronlauge erwärmt trat starke Bräunung ein.

Die wässerige Lösung gab mit Bleizucker sogleich einen weifsen, stark voluminösen Niederschlag.

Eisenchlorid färbte die Lösung zuerst grün, gab aber bald einen schmutzig-grünen Niederschlag.

Leimlösung wurde nicht gefällt.

Schwefelsäure bewirkte in der wässerigen Lösung sogleich eine starke Fällung in gelblichen Flocken.

Die Substanz zeigte also ein Verhalten, was vollkommen mit dem der reinen Catechusäure übereinstimmt. Die Elementaranalyse beseitigte endlich jeden Zweifel. (s. unten.)

Die so erhaltenen Resultate lassen nur zwei Möglichkeiten zu : entweder gelingt es auch nach dieser Methode nicht, reine Gerbsäure aus dem Catechu darzustellen, oder auch die hier

auftretende Catechusäure hat sich erst durch die Einwirkung der Luft aus der Catechugerbsäure, ähnlich wie die Gallussäure aus der Gallusgerbsäure entsteht, gebildet. Hätte das Letztere stattgefunden, so wäre es allerdings wahrscheinlich, dafs die Catechusäure in einer ähnlichen Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure.

Die Catechugerbsäure soll nun wirklich nach Angabe Mehrerer in ihrem Verhalten zum Sauerstoff der Luft der Gallusgerbsäure nahezu gleich kommen und ähnliche Umwandlungsproducte wie diese liefern. — Da ich nun den ätherischen Auszug des Catechus nicht im Vacuo, sondern nur freiwillig über Schwefelsäure hatte verdunsten lassen, so konnte möglicherweise die erhaltene Catechusäure sich erst durch den Einflufs der Luft aus der Catechugerbsäure gebildet haben, obgleich die Krystalle sich schon nach sehr kurzer Zeit, und wenn die Lösung concentrirt war, sogleich beim Erkalten ausschieden.

Delffs giebt ebenfalls an, dafs, wenn man eine wässerige Lösung von Catechugerbsäure in einem flachen Gefäfs freiwillig verdunsten läfst, worin sie mit grofser Oberfläche die Luft berührt, sie sich nach und nach mit feinen weifsen Krystallen von Catechusäure erfüllt, die hier, wie er besonders hervorhebt, anstatt der Gallussäure auftreten. Daher soll denn auch das rohe Catechu, welches ein zur Trockne verdunstetes Extract ist, nach ihm Catechin als Umsetzungsproduct ursprünglich vorhanden gewesener Gerbsäure enthalten. Um hierüber Licht zu bekommen, behandelte ich eine ziemliche Quantität Bombay-Catechu im Deplacirungsapparat mit Aether, der zuvor mit Wasser gesättigt war. Die erhaltene Lösung war nicht so gefärbt wie die frühere, sondern hatte kaum einen Stich ins Röthliche. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, als der Aether noch einen erheblichen Rückstand beim Verdunsten liefs, und darauf das gesammte

Liquidum in drei Theile getheilt, wovon der eine in gelinder Wärme, der zweite im Vacuo neben Schwefelsäure und der dritte einfach an der Luft freiwillig verdunstet wurde. In allen Fällen blieb eine harzige, wenig gefärbte Masse zurück, die im Aeufseren Aehnlichkeit mit der Gallusgerbsäure hatte. Sämmtliche drei Rückstände wurden einzeln in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösungen kurze Zeit erwärmt, um den Rückhalt von Aether zu entfernen, darauf filtrirt und über Schwefelsäure gestellt. Alle drei Lösungen erstarrten beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der unter dem Mikroscop aus feinen Nadeln bestehend sich zeigte. — Das frühere Resultat wurde also durch die Anwendung eines wasserhaltigen Aethers und durch die Verdunstung im Vacuo nicht verändert.

Durch Umkrystallisiren im Wasser wurden die Krystalle weifs erhalten und nach dem Auswaschen, in Papier eingewickelt, an der Luft getrocknet. Die von der ersten Krystallisation erhaltene Mutterlauge mufste nun nothwendig die Gerbsäure mit geringen Mengen von Catechusäure enthalten. Ich habe diese Lösung ein halbes Jahr in einem offenen Glase an der Luft stehen lassen, ohne dafs sich noch die geringsten Spuren von Krystallisation zeigten.

Demnach glaube ich es mit Bestimmtheit behaupten zu können, dafs auch auf diesem Wege die Darstellung der reinen Catechugerbsäure nicht gelingt, sondern dafs man immer ein Gemisch von Catechusäure und Gerbstoff, wozu noch eine geringe Menge einer chlorophyllartigen Substanz kommt, haben wird. Ferner halte ich es aber auch für erwiesen, dafs die Catechusäure sich nicht erst durch den Einflufs der Luft aus der ursprünglich vorhanden gewesenen Catechugerbsäure erst gebildet hat, sondern unmittelbar vom Aether aus dem Catechu ausgezogen ist, was, wie ich später fand, auch schon von Nees von Esenbeck angegeben wird (Buchner's Rep., XLIII, S. 341). Jedenfalls hat auch

Delffs die Ausscheidung der Catechusäure aus einer verdünnten wässerigen Lösung der durch Aether ausgezogenen Masse nicht richtig erkannt, denn die Krystallisation der Säure erfolgt nur aus einer verdünnten Lösung allmälig, aus einer concentrirten aber sogleich beim Erkalten, wobei die ganze Flüssigkeit oft zu einem Krystallbrei erstarrt. Es steht ferner meiner Meinung nach die Catechusäure durchaus nicht in einer ähnlichen Beziehung zur Catechugerbsäure wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure, sondern ich bin geneigt, gerade das Gegentheil anzunehmen, nämlich die Bildung der Gerbsäure aus ursprünglich vorhanden gewesener Catechusäure, für welche Ansicht ich im Verlauf meiner Abhandlung noch mehrere Gründe vorlegen werde.

Nach diesen Versuchen gab ich die Darstellung der reinen Catechugerbsäure auf und richtete mein Augenmerk auf die Catechusäure. Das Material stellte ich mir nicht allein aus Bombay-Catechu, sondern auch aus Gambir dar, und zwar einmal durch Extraction mit Aether, das andere Mal nach einer der gewöhnlichen Methoden, aus dem mit kaltem Wasser erschöpften Rückstande. Das zu den Versuchen dienende Rohmaterial verdankte ich theilweise der Güte des Herrn Bergcommissair A. Hildebrand in Hannover.

I. Bombay-Catechu.

Diese Catechusorte soll von Acacia Catechu, Willd., Mimosa Catechu L. in Ostindien und vorzüglich in Bengalen und auf Coromandel bereitet werden. Nach Wiggers ist diefs die allein officinelle Sorte. Spec. Gew. 1,59.

Man bereitet dieses Catechu durch Auskochen aus dem Kernholze, Coliren des erhaltenen Extracts und Eindampfen, was zuerst über freiem Feuer, zuletzt an der Sonne vorgenommen wird.

Das Bombay-Catechu kommt in ungleich grofsen und unregelmäfsigen, meistens quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit den Blättern einer Palmart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es gleichmäfsig fettglänzend von leberbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aufsen sind die Stücke matt, dabei leicht zerreiblich und von schwachem Geruch, der an verbranntes Extract erinnert. Der Geschmack ist sehr adstringirend, bitterlich und hintennach süfslich.

Mit Berücksichtigung der durch die obigen Versuche gewonnenen Resultate wurde nun eine gröfsere Menge von Bombay-Catechu zuerst der Untersuchung unterworfen. — Das gepulverte Rohmaterial, circa 300 bis 400 Grm., wurde in einem Deplacirungsapparat so lange mit wasserhaltigem Aether behandelt, als dieser noch irgend erhebliche Mengen aufnahm. Die ätherische Lösung, obgleich stark gesättigt, theilte sich nicht in zwei Schichten und war nur schwach gefärbt. Da ich mich durch die früheren Versuche überzeugt hatte, dafs sowohl beim Verdunsten unter der Luftpumpe als auch in gelinder Wärme dasselbe Resultat erzielt wurde, so zog ich, um den Aether wieder zu gewinnen, die Destillation vor. Dieselbe wurde aus einer tubulirten Retorte auf dem Wasserbade in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Das letzte Verdunsten geschah jedoch im Vacuo neben Schwefelsäure.

Die unter der Luftpumpe möglichst von Aether befreite Masse wurde mit Wasser übergossen und gelinde im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die Flüssigkeit war jetzt schwach röthlich und unklar von der darin suspendirten chlorophyllartigen Substanz. Letztere wurde abfiltrirt und die klare Lösung darauf in einem verschlossenen Kolben zur Krystallisation hingestellt. Die nach 24 Stunden erhaltenen Krystalle waren kaum gelblich. Durch zweimaliges Umkrystallisiren

und Auswaschen mit kaltem Wasser wurden sie vollkommen weifs erhalten. Das Trocknen geschah, nach dem Pressen, in vielem Filtrirpapier gewickelt, bei gewöhnlicher Temperatur. Die krystallinische Masse behielt ihre weifse Farbe so vollkommen und zeigte nach dem Trocknen einen schönen Seidenglanz.

Die nach der ersten Krystallisation erhaltene Mutterlauge war röthlich-braun, fällte Leimlösung und mufste jedenfalls den Gerbstoff enthalten. Die übrigen Mutterlaugen waren zuerst gelblich, nahmen aber nach einigem Stehen an der Luft (24 Stunden) ebenfalls eine röthliche, der ersteren ganz ähnliche Farbe an. Leimlösung wurde auch von diesen gefällt. Sämmtliche so erhaltene Flüssigkeiten wurden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sie sich nach einiger Zeit mit einem röthlichen Häutchen bedeckten. In dem Mafse, als sie concentrirter wurden, nahm die Trübung zu und Leimlösung wurde stärker gefällt. Die Flüssigkeit wurde zuletzt tiefbraun und einem wässerigen Auszug von Bombay-Catechu ähnlich. Ganz zur Trockne verdunstet hinterblieb eine glänzende gesprungene schaumige Masse, die sich leicht zu einem zimmtbraunen, dem ursprünglichen Catechu ähnlichen Pulver zerreiben liefs. In Wasser war die Masse nur theilweise löslich, die braun abfiltrirte Lösung fällte Leimlösung sogleich. Diesen Rückstand behandelte ich darauf ebenso wie das ursprüngliche Catechupulver im Deplacirungsapparat mit Aether, wodurch sich noch erhebliche Mengen von Catechin ausziehen liefsen. Die Farbe des Aethers war kaum gelblich; Alkohol löste dagegen den Rückstand fast ganz.

Die so ursprünglich aus Bombay-Catechu mit Aether ausgezogenen Massen hatten sich also durch Abdampfen und Berührung mit der Luft so verändert, dafs sie ganz wieder den Character des ursprünglichen Catechus angenommen hatten.

Es lag mir jetzt daran, zu erfahren, ob auch reine Catechusäure durch Kochen an der Luft sich ebenso würde verändern lassen. Schneeweifse Catechusäure löste ich zu diesem Zweck in Wasser; die Lösung war kaum gelblich und fällte eine klar filtrirte Leimlösung nicht im Geringsten. Nachdem diese Flüssigkeit drei Stunden in einer offenen Schale gekocht hatte, wobei sie sich getrübt und gelblich-braun gefärbt hatte, wurde sie zur Trockne eingedampft. Der gebliebene Rückstand hatte eine glänzend-braune Farbe und löste sich mit Zurücklassung eines röthlich-braunen Rückstandes in Wasser mit dunkler Farbe auf. Die so erhaltene Lösung *fällte nun eine klar filtrirte Leimlösung sogleich in hohem Grade.* (Dieselbe Beobachtung hat auch Wackenroder gemacht, diese Annalen XXXVII, 316.)

Hiermit scheint mir der Beweis geliefert zu sein, dafs sich aus reiner Catechusäure, durch anhaltendes Kochen an der Luft, eine Substanz bildet, die Leimlösung fällt und also wohl als ein Gerbstoff anzusehen ist. Auch Büchner giebt an, dafs bis zum Braunwerden erhitzte Catechusäure sich in eine Gerbsäure verwandele. (Geiger's Pharm. I, 2, S. 864.) Hierbei mufs ich jedoch bemerken, dafs die *vollständige Umsetzung* der Catechusäure durch Einflufs der Luft und der Wärme nicht so ganz leicht gelingt. Obige Mutterlaugen, circa 2 Liter betragend, wurden langsam an der Luft eingedampft, sie hatten in offener Schale wenigstens einen Monat gestanden, das erhaltene Extract war in einer Platinschale acht Tage lang bei 100° getrocknet, und dennoch liefsen sich mit Aether erhebliche Mengen von unzersetzter Catechusäure ausziehen. Ebenso ging es mir mit reiner Catechusäure. Nachdem die Lösung derselben dreimal hinter einander bei starkem Feuer rasch zur Trockne verdampft war, schieden sich aus der concentrirten braunen, Leimlösung stark fällen-

den Flüssigkeit noch einzelne Krystalle von unzersetzter Catechusäure aus.

Man kann nach diesen Versuchen, wie auch schon Nees von Esenbeck angiebt (Buchner's Rep., XLIII, S. 346), leicht auf die Vermuthung kommen, dafs die Gerbsäure des Catechu erst durch die Bereitung (das lange Kochen) aus der Catechusäure erzeugt wird und also als ein secundäres Product zu betrachten ist. Wie dem aber auch sei, so ist es doch sicher, dafs die Catechusäure nicht in derselben Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure, sondern wahrscheinlich gerade in einem umgekehrten,

---

Aus einer zweiten Portion Bombay-Catechu wurde nun die Catechusäure nach der gewöhnlichen Methode aus dem mit kaltem Wasser erschöpften Rückstande dargestellt. Die heifse wässerige Lösung dieses Rückstandes war tief braun, filtrirte nicht sonderlich und liefs beim Erkalten eine stark gefärbte, mit Absatzmaterie verunreinigte Catechusäure fallen. Ich schlug daher zur Gewinnung der reinen Säure den von Berzelius angegebenen Weg ein. Die kochende Lösung der unreinen Säure wurde danach so lange mit Bleizuckerlösung versetzt, als noch ein gefärbter Niederschlag entstand, oder so lange er sich noch nach einigen Augenblicken färbte. Das Filtrat war jetzt blafsgelb und wurde kochend durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreit. Nach dem Abfiltriren des gefällten Schwefelbleis war die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich und lieferte nach dem Erkalten ziemlich weifse Catechusäure, die nach 24 Stunden gesammelt wurde. Durch einmaliges Umkrystallisiren und Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das Product rein weifs und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur seidenartig glänzend erhalten.

Beide Producte, sowohl die durch Aether erhaltene als auch die nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Catechusäure, zeigten sich durch ihr Verhalten zu den gebräuchlichen Reagentien als ganz identisch. Von beiden wurde die Elementaranalyse gemacht.

a) Catechusäure aus Bombay-Catechu mit Aether dargestellt.

Die lufttrockene, vollkommen weifse, aschenfreie Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen.

1) 0,2403 Grm. gaben im Schiffchen mit Sauerstoff und Kupferoxyd verbrannt 0,4623 Grm. CO^2 und 0,1319 Grm. HO.

2) 0,2683 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,5194 Grm. CO^2 und 0,1465 Grm. HO.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung :

	I.	II.	Durchschnitt
C	52,46	52,78	52,62
H	6,09	6,08	6,09
O	41,45	41,14	41,29

Demnach ist die einfachste Formel der lufttrockenen Catechusäure $C^{17}H^{12}O^{10}$.

			Berechnet	Gefunden
C	17	102	52,58	52,62
H	12	12	6,18	6,09
O	10	80	41,24	41,29
		194.		

Die lufttrockene Substanz wurde darauf so lange bei 100° getrocknet, bis *eben* kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war.

0,2580 Grm. verloren 0,037 Grm. Wasser, entsprechend 14,34 pC.

Setzt man die Catechusäure über diesen Punkt hinaus einer Temperatur von 100° aus, so beginnt nach und nach Zersetzung; die Masse wird gelb, zuletzt bräunlich, und damit steigt auch der Gewichtsverlust.

0,228 Grm. verloren bei längerem Trocknen 0,034 Grm. Wasser, entsprechend 14,91 pC. Die Masse war gelb geworden. Andere 0,3874 Grm. verloren bis zur anfangenden Bräunung getrocknet 0,0594 Grm., entsprechend 15,3 pC. Bei noch längerer Einwirkung stieg der Gewichtsverlust auf 0,0614 Grm., entsprechend 15,85 pC.

Hierin scheint mir auch der Grund zu liegen, warum die früheren Analysen so sehr abweichende Resultate geliefert haben, denn wird die Catechusäure länger bei 100° getrocknet, als bis eben kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken ist, so steigt der Kohlenstoffgehalt sogleich bedeutend. Ich habe eine solche Catechusäure, die durch längeres Trocknen gelb geworden war, analysirt und Resultate erhalten, die nahezu mit den von Zwenger und Svanberg bei der Analyse der geschmolzenen und scharf bei 100° getrockneten Säure erhaltenen übereinstimmen.

1) 0,3126 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,7207 Grm. CO^2 und 0,152 Grm. Wasser.

2) 0,3350 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,7683 Grm. CO^2 und 0,1561 Grm. HO.

3) 0,3087 Grm. gaben 0,7068 Grm. CO^2 und 0,1434 Grm. HO.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.	Durchschnitt
C	62,86	62,54	62,44	62,62
H	5,40	5,17	5,16	5,24
O	31,74	32,29	32,40	32,14

Die von Zwenger bei der Analyse der geschmolzenen und von Svanberg bei der Analyse der scharf bei 100° getrockneten Säure erhaltenen Resultate sind folgende:

	Svanberg:	Zwenger:
C	62,53	62,383
H	4,72	4,785
O	32,75	32,832

II. Gambir-Catechu, Gutta Gambir.

Das Gambir ist ein auf Sumatra und Malacca aus den Blättern und dünnen Zweigen der Uncaria Gambir, vielleicht auch Uncaria acida bereitetes Extract. (Das auf Singapore bereitete soll nur nach China verkauft, aber nicht in den europäischen Handel gebracht werden.)

Zu uns kommt das Gambir-Extract in kleinen viereckigen cubischen Stücken, die bald 1 bis 1½ Zoll, bald nur ½ Zoll dick sind. Aufser der Gröfse der Stücke scheint kein erheblicher Unterschied zwischen dem grofs- und kleinwürfeligen Gambir statt zu finden. — Diese Würfel sind trocken, ziemlich fest, aber nicht schwer zerreiblich, dabei ist ihr spec. Gew. viel geringer als das des Bombay-Catechu, so dafs die Stücke auf dem Wasser schwimmen und erst untersinken, wenn sie sich mit Flüssigkeit gesättigt haben. Auf der Aufsenseite ist die Farbe des Gambir braun, im Innern aber ist die Substanz ganz gleichförmig gelb bis zimmetbraun. Das Pulver ist ebenfalls zimmetbraun.

Das zerriebene Gambir-Catechu wird von kaltem Wasser sehr wenig, von kochendem beinahe gänzlich gelöst. Die Lösungen sind braun, schleimig und trübe; durch Digestion mit Kohle werden sie klar, behalten aber mehr oder weniger ihre Farbe.

Nach Flemming wird das Gambir auf zweierlei Art bereitet, nämlich erstens durch einfaches Auskochen der Blätter und Eindicken des Absuds, und zweitens, indem man die Blätter einige Stunden lang mit heifsem Wasser macerirt, das Infusum an der Sonne eindickt und den Rückstand dann in kleine Kuchen formt. Nach der Flora medica von Carey und Wallich (Vol. XI, p. 125) aber werden die jungen Triebe und Blätter fein zerschnitten und einige Stunden in Wasser zerstampft und zerrieben, bis sich ein Niederschlag bildet;

dieser Niederschlag wird an der Sonne getrocknet und noch feucht in Formen gebracht. Es ist einleuchtend, dafs das auf diese Weise bereitete Gambir wohl gröfstentheils aus Catechin besteht, das hierbei gleichsam wie ein Salzmehl abgeschieden wird. So ist es denn auch wohl möglich, ein fast weifses Gambir darzustellen, und von einem solchen spricht auch Bonnet, das weifs, brüchig, zwischen den Fingern zerrieben erdig ist und in kleinen Würfeln und Kuchen vorkommt.

Ueber die Abstammung des Bombay-Catechu und des Gambir-Extracts spricht sich Nees von Esenbeck in seiner 2. Abhandlung (Buchner's Rep. XLIII, S. 352) also aus: „Da das Bombay-Catechu ebenfalls, wiewohl in geringerer Menge wie das Gambir, Catechin enthält, so kehren wir zu unserer früheren Ansicht zurück, dafs auch diese Sorte von Uncaria Gambir abstamme. Der geringere Gehalt an Catechusäure, der gröfsere an Gerbstoff und die braune Farbe rührt wohl daher, dafs man beim Bombay-Catechu die Zweige und auch das Holz der Uncaria auskocht und nach dem Erkalten das Decoct eindickt. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dafs die zur Bereitung des Gambirs gedient habenden Zweige nachher durch Auskochen ein dem Bombay-Catechu ähnliches Extract geben.“ Wie dem aber auch sei, so liegt es auf der Hand, dafs die Arten der Bereitung chemisch andere Producte liefern müssen, da, wie wir gesehen haben, die Catechusäure sich durch Kochen nach und nach in einen braunen, Leimlösung fällenden Gerbstoff umsetzen läfst.

Aus dem Gambir stellte ich nun zuerst mit Aether ganz auf dieselbe Weise, wie ich es beim Bombay-Catechu beschrieben habe, die Catechusäure dar. Das erhaltene Product war in seinem Verhalten dem aus Bombay-Catechu bereiteten ganz und gar gleich. — Eine zweite Portion Catechusäure bereitete ich aus dem mit kaltem Wasser ausgelaugten Rückstande nach Wackenroder's Methode. Das Gambir-Pulver wurde 12

Stunden lang mit der dreifachen Menge kalten Wassers digerirt, sodann die braune Lösung abfiltrirt und der Rückstand mehrmals hintereinander mit 8 Theilen Wasser ausgekocht. Diese Methode ist schnell und liefert ein schönes Product. Die erste Krystallisation ist gelb, die zweite jedoch schon ziemlich weifs, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifser Lösung erhält man die Säure rein weifs in Form kleiner seideglänzender Nadeln.

Mit den nach diesen beiden Methoden erhaltenen Producten ist die Elementaranalyse vorgenommen.

Die erhaltenen Resultate sind folgende :

a) Catechu-Säure mit Aether bereitet.

1) 0,302 Grm. lufttrockene Substanz lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,5816 Grm. CO^2 und 0,1661 Grm. HO.

Daraus berechnet sich :

			Berechnet	Gefunden
C	17	102	52,58	52,52
H	12	12	6,18	6,12
O	10	80	41,24	41,36
		194		

2) 0,4202 Grm. *bei 100° getrockneter* Substanz gaben 0,9458 Grm. CO^2 und 0,2085 Grm. HO.

3) 0,2961 Grm. ebenfalls bei 100° getrocknet gaben 0,6693 Grm. CO^2 und 0,1397 Grm. HO.

Danach berechnet sich die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz :

			Berechnet	II.	III.
C	17	102	61,08	61,37	61,64
H	9	9	5,39	5,51	5,23
O	7	56	33,53	33,12	33,13
		167			

b) Catechin nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

1) 0,1834 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4114 Grm. CO^2 und 0,0843 Grm. HO.

2) 0,1614 Grm. gaben 0,3630 Grm. CO^2 und 0,0731 Grm. HO.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung :

			Berechnet	I.	II.
C	17	102	61,08	61,18	61,33
H	9	9	5,39	5,10	5,04
O	7	56	33,53	33,72	33,63
		167			

Durch diese Analysen ist also der Beweis geliefert, dafs die nach den verschiedenen Methoden aus Bombay- und Gambir-Catechu erhaltenen Producte vollkommen identisch sind, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

Catechusäure	C	H	O
Aus Bombay-Catechu mit Aether	52,62	6,09	41,29
Aus Gambir mit Aether	52,52	6,12	41,36
Berechnet $C_{17}H_{12}O_{10}$	52,58	6,18	41,24
Aus Bombay mit Aether bei 100° getrocknet. .	61,14	5,27	33,59
Aus dem Rückstande von Bombay-Catechu bei 100° getr.	61,20	5,17	33,63
Aus Gambir mit Aether bei 100° getrocknet . .	61,37	5,51	33,12
Aus dem Rückstande von Gambir bei 100° getrocknet	61,18	5,10	33,72
Berechnet nach der Formel $C^{17}H^9O^7$ . . .	61,08	5,39	33,53

Jetzt schien es mir interessant zu untersuchen, ob Zucker bei der Zersetzung der Catechusäure mit kochender verdünnter Schwefelsäure auftritt oder nicht. — Wendet man zu diesen Versuchen unmittelbar das durch Ausziehen von Catechu mit Aether erhaltene Product an, so hat man, wie ich oben gezeigt habe, keineswegs reine Gerbsäure, sondern gröfstentheils Catechusäure, und da es Strecker gelungen ist, aus diesem Product durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Zucker zu erzeugen, so schien es mir doppelt wichtig, in dieser Beziehung das Verhalten der reinen, durch Aether erhaltenen Catechusäure zu verdünnter Schwefelsäure zu prüfen.

Eine Menge von 10 bis 12 Grm. vollkommen weifser Catechusäure wurde zu diesem Zwecke 3 bis 4 Stunden in einem Apparat, in welchem das Ueberdestillirende wieder zurückfliefsen konnte, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. SO^3HO und 24 Th. HO) gekocht. Die Catechusäure löste sich beim Erwärmen in der verdünnten Säure sehr leicht auf, die Flüssigkeit war gelblich gefärbt und klar, aber schon nach sehr kurzem Kochen fing sie an sich zu trüben, was nach und nach zunahm, bis zuletzt eine dunkelgelbe flockige Masse sich in bedeutender Menge ausschied. Nach drei- bis vierstündigem Kochen liefs ich erkalten und filtrirte den gebildeten zimmtfarbigen Körper ab. Das schwach gelbliche Filtrat wurde mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit, filtrirt und die immer noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Nachdem aus dem Filtrat der Bleiüberschufs mit Schwefelwasserstoff gefällt war, wurde die Flüssigkeit, die nun den etwa gebildeten Zucker enthalten mufste, im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Hierbei blieb nur ein geringer bräunlicher Rückstand, der sich in Wasser mit dunkler Farbe löste. Diese Lösung wurde noch einmal mit Bleizucker gefällt und endlich das vom überschüssigen Blei befreite Filtrat wieder zur Trockne verdunstet. Der jetzt erhaltene Rückstand war farblos, hatte ein krystallinisches Aeufsere, löste sich in Wasser sehr leicht auf und bestand fast gänzlich aus essigsaurem Baryt. Aus der Lösung wurde der Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat mit der Fehling'schen frisch bereiteten Kupferlösung auf Zucker, allein mit negativem Resultat, geprüft. — Ich habe denselben Versuch 5 bis 6mal wiederholt, wobei ich bald mehr bald weniger Schwefelsäure nahm und das Kochen theils längere, theils kürzere Zeit unterhielt, allein ich bekam im Betreff des Zuckers immer dasselbe negative Resultat. Hierbei will ich nicht versäumen, darauf aufmerksam zu machen, dafs die

wiederholte Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, nachdem die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt ist, absolut nothwendig ist, denn die mit Schwefelsäure gekochte Flüssigkeit enthält auch nach ziemlich langem Kochen oft noch unzersetzte Catechusäure, und diese reducirt in ihrem reinsten Zustande aus Fehling'scher Kupferlösung beim Kochen, indem sich die Flüssigkeit violettroth färbt (Bildung von Rubin- oder Japonsäure), nicht unbedeutende Mengen von Kupferoxydul. Durch essigsaures Bleioxyd wird aber die unzersetzte Catechusäure gefällt und damit dieser störende Umstand beseitigt. (Ein einmaliges Fällen mit Bleizucker ist nicht ausreichend, da das catechusaure Bleioxyd in der freiwerdenden Essigsäure nicht ganz unlöslich ist.)

Der bei der Zersetzung der Catechusäure mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene braune Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; Kalilauge damit gekocht, färbt sich schwach violett; in concentrirter Schwefelsäure war der Körper dagegen löslich und zwar mit schwarzer Farbe; die Lösung wurde durch Wasser in braunschwarzen Flocken gefällt. In einem Glasröhrchen erhitzt lieferte er unter sauren Destillationsproducten und Zurücklassung einer porösen Kohle auch geringe Spuren eines krystallinischen Sublimats. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hatte der Körper eine ockergelbe bis zimmtbraune Farbe, die jedoch nach längerem Trocknen bei 100° in ein schönes Dunkelbraun überging.

In ähnlicher Weise wurde das Verhalten möglichst reiner Catechugerbsäure gegen verdünnte Schwefelsäure in der Siedhitze geprüft. Strecker benutzte zu seinen Versuchen den ätherischen, zuvor mit Wasser geschüttelten Auszug, und zerlegte den durch Verdunstung erhaltenen Rückstand mit Salzsäure. (Mündliche Mitth.) Einen ähnlichen Weg habe auch ich eingeschlagen. Bombay-Catechu wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt

und darauf zur Trockne verdunstet. Der gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und die von der nach dem Erkalten herauskrystallisirten Catechusäure abfiltrirte braune Mutterlauge benutzt. Die so erhaltene Lösung liefs ich noch ziemlich lange in einem offenen Glasgefäfs stehen, allein es schied sich nur eine geringe Menge einer braunen Materie, aber keine Catechusäure mehr aus. Nach dem Filtriren fällte ich die Lösung darauf mit Schwefelsäure, was bei dieser Concentration ziemlich gut gelang; der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, einigemale mit Schwefelsäure gewaschen, darauf stark geprefst und nun mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang gekocht. Zuerst löste sich die Verbindung klar auf, aber schon nach kurzem Kochen fing die Ausscheidung eines braunen Körpers an, der nach und nach in bedeutender Menge auftrat. In dem Mafse, als die Ausscheidung dieses Körpers erfolgte, wurde die Flüssigkeit heller; das Kochen wurde so lange unterhalten, bis sie nur noch schwach röthlich gefärbt war. Nach dem Filtriren wurde die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und, nachdem der Bleiüberschufs mit Schwefelwasserstoff entfernt war, zur Trockne verdunstet. Der gebliebene Rückstand wurde noch einmal, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Bleioxyd behandelt und so endlich nach abermaligem Verdampfen ein geringer Rückstand erhalten, der durchaus keinen süfsen Geschmack besafs und, mit 5 CC. der Fehling'schen Kupferlösung gekocht, nur Spuren von Kupferoxydul ausschied. Die Lösung hatte sich hierbei bräunlich-violett gefärbt, obgleich bedeutende Mengen von unzersetztem Kupfer auch nach stundenlangem Stehen noch in Lösung waren.

Ich hatte nicht geringe Mengen von Catechu in Arbeit genommen, die dargestellte Gerbsäurelösung mufste dieselbe möglichst rein enthalten; der Versuch ergab aber einen so

geringen Rückstand und dieser bewirkte nur eine so aufserordentlich geringe Ausscheidung von Kupferoxydul, dafs ich unmöglich eine Spaltung des Catechugerbstoffs in Zucker und jenen braunen Körper annehmen kann.

Die bei der Zersetzung der Gerbsäure ausgeschiedene braune Masse hatte im Allgemeinen mit der aus der Catechusäure erhaltenen grofse Aehnlichkeit; letztere habe ich im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen.

1) 0,1696 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,3304 Grm. CO^2 und 0,0840 Grm. HO.

2) 0,1677 Grm. gaben 0,3273 Grm. CO^2.

3) 0,1726 Grm. gaben 0,3361 Grm. CO^2 und 0,0837 Grm. HO.

Demnach entspricht die lufttrockene Substanz nahehin der Formel $C^{17}H^{10}O^{10}$.

			Berechnet	I.	II.	III.	Lufttrockene Catechusäure
C	17	102	53,13	53,13	53,23	53,10	52,62
H	10	10	5,21	5,50	—	5,39	6,09
O	10	80	41,66	41,37	—	41,51	41,29
		192.					

Die im lufttrockenen Zustande hellzimmtfarbige Substanz nahm beim Trocknen bei 100° eine schön dunkelbraune Farbe an. 0,1768 Grm. verloren 0,0255 Grm., entsprechend 14,4 pC., was nahehin 3 Aeq. Wasser entspricht. 3 Aeq. sind = 14,0 pC.

Da mir jedoch alle und jede Garantie für die vollkommene Reinheit der Substanz fehlte, so gab ich die weiteren Versuche damit auf.

Ob sich nun aus der Catechusäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure noch andere Körper aufser dieser braunen Substanz bilden, mufs einer späteren Untersuchung vorbehalten

bleiben, und läfst sich daher die rationelle Formel der Catechusäure vor der Hand nicht bestimmen.

Als Hauptresultate der vorliegenden Arbeit hebe ich hervor:

1) Die Darstellung vollkommen reiner Catechugerbsäure ist sowohl durch Fällung mit Schwefelsäure als auch durch Ausziehen mit Aether nicht möglich, da die mit in Lösung übergehende Catechusäure ebenfalls durch Schwefelsäure gefällt wird und durch Aether bedeutende Mengen dieser Säure aus dem Catechu mit aufgenommen werden.

2) Die Catechusäure steht nicht in derselben Beziehung zum Catechugerbstoff wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure, sondern wahrscheinlich gerade in einem umgekehrten.

3) Die verschiedenen Charactere der einzelnen Catechusorten werden wahrscheinlich nur durch die verschiedene Art der Bereitung bedingt.

4) Die in den verschiedenen Catechusorten enthaltene Catechusäure hat dieselbe Zusammensetzung. Der einfachste Ausdruck ist $C^{17}H^{12}O^{10}$, worin 3 Aeq. bei 100° flüchtiges Wasser sind.

5) Durch lange anhaltendes Trocknen bei 100° wird die Catechusäure nach und nach zersetzt.

6) Reine Catechusäure liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine bedeutende Menge einer braunen unlöslichen Substanz, aber keinen Zucker.

7) Möglichst reine Catechugerbsäure liefert, auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls keinen Zucker.

8) Eine reine Lösung von Catechusäure wird durch Schwefelsäure gefällt und reducirt aus der Fehling'schen Kupferlösung beim Kochen Kupferoxydul.

Wiesbaden im August 1855.

Ueber einige neue Propylenyl-Verbindungen; nach *N. Zinin* *).

Die Atomgruppe C_6H_5 kann, entsprechend den s. g. Alkoholradicalen, den basischen Wasserstoff in Säuren vertreten und den Aetherarten analoge Verbindungen bilden. Das Jodpropylenyl **) wirkt in alkoholischer Auflösung langsam auf Kalisalze ein; bringt man es mit Silbersalzen zusammen, so tritt bald unter Erhitzung des Gemenges Zersetzung zu Jodsilber und der Propylenylverbindung der vorhandenen Säure ein. Die Zersetzung geht im letzteren Fall so normal vor sich, dafs man fast genau die der angewendeten Menge Jodpropylenyl theoretisch entsprechende Menge der neuen Propylenyl-Verbindung erhält, wenn das Silbersalz in hinreichender Menge (am besten in einem kleinen Ueberschufs) vorhanden war.

Wird gut getrocknetes reines essigsaures Silber in einer Retorte mit nahezu seinem Aequivalent Jodpropylenyl übergossen und durch Umrühren gemischt, so beginnt die Einwirkung nach einigen Minuten unter hinreichender Wärmeentwickelung, um fast die ganze Menge des entstehenden essigsauren Propylenyls überzudestilliren; etwas unzersetzt übergegangenes Jodpropylenyl kann durch Zurückfliefsenlassen des Destillats zu dem Rückstand in der Retorte zersetzt, und das essigsaure Propylenyl durch nachherige Destillation bei 100 bis 115°, nochmaliges Rectificiren über essigsaures Silber, dann über Bleioxyd und zuletzt für sich rein erhalten werden. Das essigsaure Propylenyl (Acetopropylenyl) siedet

*) Petersb. Acad. Bull. XIII, 360.

**) Ueber Jodpropylenyl (Jodpropylen) C_6H_5J vgl diese Annalen XCII, 306 f.

bei 105°, um ebensoviel, etwa 30°, über dem Siedepunkt des essigsauren Aethyls, als der Siedepunkt des Jodpropylenyls über dem des Jodäthyls liegt; es ist leichter als Wasser, löst sich nur wenig in demselben, nach allen Verhältnissen aber in Alkohol und in Aether; es reagirt neutral, hat einen dem des Essigäthers ähnlichen aber etwas scharfen Geruch und einen scharfen ätherischen Geschmack. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3(C_6H_5)O_4$:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	59,66	60,00	60,00
Wasserstoff	8,21	8,29	8,00.

Das Jodpropylenyl wirkt auch auf trockenes benzoësaures Silber ein; zum Ueberdestilliren des entstehenden flüchtigen Products mufs man aber bis gegen 250° erhitzen. Das so erhaltene benzoësaure Propylenyl (Benzopropylenyl) wird nochmals über etwas benzoësaures Silber destillirt, dann mit wässerigem kohlensaurem Natron gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet, über Bleioxyd und dann für sich rectificirt. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, in welchem es unlöslich ist, mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischbar, neutral, dem Benzoëäther ähnlich riechend; es siedet bei 242°, wiederum um etwa 30° höher als der Benzoëäther. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{10}O_4 = C_{14}H_5(C_6H_5)O_4$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74,29	74,04
Wasserstoff	6,44	6,17.

Bei der Einwirkung von Jodpropylenyl auf kohlensaures Silber erhält man eine ölartige ätherische Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und in demselben unlöslich ist.

Das benzoësaure und das essigsaure Propylenyl zerlegen sich (das erstere leichter) mit trockenem oder wässerigem Aetzkali, unter Bildung von benzoësaurem oder essigsaurem

Kali und einer flüchtigen, in Wasser löslichen Flüssigkeit von schwachem, aber die Lungen und Augen stark angreifendem Geruch.

Jodpropylenyl (welches etwas Jod aufgelöst enthält) verbindet sich mit Quecksilber viel schneller und leichter als Jodmethyl oder Jodäthyl; bei dem Schütteln wird das Gemenge bald zu einer gelben krystallinischen Masse, welcher heifser Alkohol und Aether leicht das Jod-Hydrargopropylenyl entziehen. Dieses scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in silberglänzenden Schuppen aus, die sich am Licht, besonders beim Trocknen, gelblich färben; es löst sich schwer in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Wasser; beim Erhitzen bis 100° verflüchtigt es sich zu weifsen glänzenden rhombischen Tafeln, bei 135° schmilzt es und gesteht dann beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse, bei schneller und starker Erhitzung zersetzt es sich gröfstentheils unter Hinterlassung eines kohligen Rückstands und Bildung eines gelben Sublimats. Seine Zusammensetzung ist $C_6H_5Hg_2J$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	9,59	9,78
Wasserstoff	1,38	1,35
Jod	34,49	34,51.

Bei Mischung der alkoholischen Lösung dieser Substanz mit einer Lösung von salpetersaurem Silber scheidet sich der ganze Jodgehalt der ersteren als Jodsilber aus. Auch Silberoxyd giebt mit der alkoholischen Lösung dieser Substanz Jodsilber; die Flüssigkeit wird stark alkalisch und giebt beim Verdampfen eine dicke syrupartige, in Wasser lösliche, stark alkalische Masse, die bei weiterem Erhitzen sich verflüchtigt und dabei einen an Angelica und Knoblauch erinnernden Geruch verbreitet. Diese Masse bildet mit Säuren Salze, sie ist ohne Zweifel das der Jodverbindung entsprechende Oxyd.

Ueber eine neue Klasse organischer Radicale; nach *A. Wurtz.*

Die sogenannten Alkoholradicale, für welche die Möglichkeit der Darstellung in dem freien Zustande so lange bezweifelt wurde, sind bekanntlich durch Frankland und durch Kolbe isolirt worden. Die Zersetzung ihrer Jodverbindungen mittelst Zink, die Electrolyse flüchtiger Säuren von der Formel $C_nH_nO_4$ gaben zuerst die Mittel ab, mehrere von ihnen in dem freien Zustande darzustellen. Bezüglich der Formeln, welche ihnen beizulegen seien, waren die Ansichten getheilt. Während die Entdecker dieser Substanzen ihnen auch im freien Zustand die Formel und das Atomgewicht (C_4H_5 dem Aethyl, $C_{10}H_{11}$ dem Amyl u. s. w.) beilegten, welche den in Verbindung enthaltenen Radicalen unzweifelhaft zukommen, waren andere Chemiker der Ansicht, den abgeschiedenen Radicalen komme die verdoppelte Formel und das zweifache Atomgewicht zu (C_8H_{10} dem Aethyl, $C_{20}H_{22}$ dem Amyl u. s. w.). Die letztere Ansicht stützte sich wesentlich darauf, dafs bei Annahme der verdoppelten Formeln diese Substanzen im Dampfzustand die gewöhnliche Condensation auf 4 Volume zeigen, und auch die Siedepunkte sich anderwärts vielfach beobachteten Regelmäfsigkeiten besser anschliefsen. A. Wurtz *) hat dieser Ansicht eine neue Stütze gegeben, indem er Verbindungen mehrerer Radicale unter einander darstellte, und zeigte, dafs eine Vergleichung der Eigenschaften dieser Verbindungen, für welche die Formeln und die Condensation auf 4 Volume im Gaszustand nicht zweifelhaft sein können, mit den Eigenschaften der s. g. einfachen Radicale unbedingt dafür spricht, auch den letzten

*) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 275.

gleiche Condensation und somit die verdoppelten Formeln beizulegen. Nach dieser Ansicht müssen bei dem Freiwerden eines Radicals aus einer Verbindung zwei solche Atomgruppen, wie sie das in Verbindungen enthaltene Radical constituiren, zu einem Atom des isolirten Radicals zusammentreten (bei der Zersetzung des Jodamyls $C_{10}H_{11}J$ z. B. zwei Atome $C_{10}H_{11}$ zu freiem Amyl $\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} = C_{20}H_{22}$); Wurtz hat die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise durch den Nachweis bestätigt, dafs sich durch dieselben Mittel, durch welche s. g. einfache Radicale erhalten werden, auch Verbindungen von zwei verschiedenen*) erhalten lassen, z. B. von Aethyl und Amyl, $\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} = C_{14}H_{16}$.

Diese gemischten Radicale erhielt Wurtz, indem er eine Mischung äquivalenter Mengen von den Jodverbindungen zweier Radicale mittelst Natrium zersetzte, oder durch die Electrolyse einer Mischung von zwei Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$. Die von ihm hinsichtlich dieser gemischten und einiger s. g. einfacher Radicale erhaltenen Resultate sind folgende.

Butyl. — Dieser Kohlenwasserstoff war von Kolbe durch Electrolyse des valeriansauren Kalis, von Wurtz später durch Zersetzung des Jodbutyls mittelst Kalium dargestellt worden. Wurtz findet es jetzt vortheilhafter, bei der letzteren Darstellungsweise Natrium an der Stelle des Kaliums anzuwenden, da das erstere weniger stürmisch auf

---

*) Solche gemischte Radicale als Beweise dafür, dafs auch den s. g. einfachen Radicalen im isolirten Zustand Condensation auf 4 Volume und dem entsprechend verdoppelte Formeln beizulegen seien, suchte bereits 1851 (diese Annalen LXXVII, 182) A. W. Hofmann darzustellen; bei dem Erhitzen von Jodamyl und Zinkäthyl in zugeschmolzenen Röhren wurde indessen kein Aethylamyl erhalten.
D. R.

das Jodbutyl einwirkt und sich dann eine geringere Menge secundärer gasförmiger Zersetzungsproducte bildet. Er empfiehlt, Jodbutyl mit etwas überschüssigem Natrium (auf 100 Theile Jodbutyl 13 bis 14 Theile Natrium) in einen Kolben zu bringen, auf welchen eine mittelst Eiswasser kalt zu haltende Kühlröhre gesteckt wird, so dafs das Verdampfende condensirt wird und in den Kolben zurückfliefst. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, unter Wärmeentwickelung; das Natrium bläht sich auf und überzieht sich allmälig mit einer blauen Schichte. Man befördert dann die schwächer werdende Einwirkung durch Erhitzen, und erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis die blaue Färbung des Natriums wieder verschwunden ist und der Kolben eine weifse Masse, mit Butyl getränktes Jodnatrium, enthält. Aus dem Kolben wird alsdann in einem bis 150° zu erhitzenden Oelbad das Butyl abdestillirt, und das Destillat über Natrium rectificirt, bis dieses in der siedenden Flüssigkeit vollkommen metallglänzend bleibt und nicht mehr (durch einen Rückhalt der Flüssigkeit an Jodbutyl) angegriffen wird. Das bei der letzten Rectification zwischen 105 und 108° Uebergehende ist reines Butyl. Dasselbe siedet bei 106°; es hat bei 0° das spec. Gewicht 0,7057; seine Dampfdichte wurde = 4,070 gefunden, während sie sich nach der Formel $\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix} = C_{16}H_{18}$, einer Condensation auf 4 Volume entsprechend, zu 3,939 berechnet. — Aus dem Butyl liefs sich keine Butylverbindung darstellen. Chlor und Brom wirken darauf zwar ein, aber unter Bildung von Substitutionsproducten und Chlor- oder Bromwasserstoff. Antimonsuperchlorid wirkt ein unter Bildung von Chlorwasserstoff und nicht näher untersuchten chlorhaltigen Producten. Phosphorsuperchlorid wird durch Butyl erst bei längerem Kochen zersetzt, unter Bildung von Phosphorchlorür, gechlortem Butyl und Chlorwasserstoff. Bei dem

Ueberleiten der Dämpfe von Jod und Butyl über Platinschwamm, welcher in einer Röhre auf etwa 300° erhitzt war, bildete sich eine reichliche Menge Jodwasserstoff und eine geringe Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, wahrscheinlich eines Substitutionsproductes. Chlorwasserstoff wirkt auf Butyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in einem Bade von beinahe siedendem Oel ein.

Amyl wurde in ganz gleicher Weise wie das Butyl dargestellt. Das Jodamyl erleidet in der Kälte keine Zersetzung durch das Natrium; beim Erwärmen geht die Einwirkung wie bei dem Jodbutyl vor sich. Die von dem gebildeten Jodnatrium im Oelbad abdestillirte Flüssigkeit wurde über Natrium rectificirt und das bei 158° Uebergehende besonders aufgefangen. Das so dargestellte Amyl ist eine farblose, leichtbewegliche, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7413 bei 0° und 0,7282 bei 20°; der Siedepunkt liegt bei 158°. Die Zusammensetzung ist $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}}$ = $C_{20}H_{22}$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84,20	84,50
Wasserstoff	15,65	15,50
	99,85	100,00.

Die Dampfdichte wurde = 4,956 gefunden und berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume zu 4,907. Das Amyl dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, doch in wechselndem Grade bei Präparaten, die mittelst Jodamyl aus verschiedenen Proben Amylalkohols dargestellt waren *). Es löst sich weder in englischer noch in rauchender Schwefelsäure; bei längerem Zusammenstehen mit der letzteren tritt Schwärzung und zuletzt Entwickelung von schwef-

*) Vgl. S. 255 f. dieses Bandes der Annalen. D. R.

liger Säure ein. Bei dem Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenes Amyl tritt langsame Einwirkung unter Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure ein, ohne dafs sich indefs eine gepaarte Schwefelsäure bildet. Salpetersäurehydrat löst bei anhaltendem Sieden, wenn man das Verdampfende stets condensirt zurückfliefsen läfst, das Amyl auf; die Lösung schied nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Kali und Concentriren eine neutrale, in Wasser schwerlösliche, gelbe Substanz aus, und erstarrte zuletzt zu einer krystallinischen Masse von salpetersaurem Kali, die an wasserfreien Alkohol eine geringe Menge eines gelben deliquescirenden Kalisalzes abgab, von welchem nur eine zur Analyse nicht hinreichende Menge erhalten wurde; Valeriansäure liefs sich unter diesen Oxydationsproducten nicht nachweisen. Antimonsuperchlorid wirkt auf das Amyl unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung von Substitutionsproducten ein. Bei dem Erhitzen von Amyl mit gepulvertem Quecksilberchlorid wird dieses bei etwa 250° reducirt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, aber ohne dafs sich Chloramyl bildet. Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff wirken selbst bei 300° nicht auf das Amyl ein. — Phosphorsuperchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Amyl nicht ein; beim Erhitzen wird es gelöst und beim Erkalten scheidet es sich fast unverändert wieder ab; erst bei längerem Sieden wird das Amyl zersetzt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Phosphorchlorür und unter Bildung von Substitutionsproducten. Als 7 Th. Amyl mit 21 Th. Phosphorsuperchlorid (im Aequivalentverhältnifs 1 zu 2) im Kochen erhalten wurden, bis die Flüssigkeit sich zu färben begann, der Rückstand mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wurde, stieg das Thermometer rasch auf 210°, und zwischen 210 und 215° ging ein Destillat mit

58,26 pC. C und 10,61 pC. H, zwischen 215 und 220° ein Destillat mit 57,04 pC. C und 9,80 pC. H über; der Formel $C_{20}H_{20}Cl_2$ entsprechen 56,92 pC. C, 9,48 pC. H und 33,60 pC. Cl (die Bildung dieses Products erklärt sich nach der Gleichung: $2\,PCl_5 + C_{20}H_{22} = 2\,HCl + 2\,PCl_3 + C_{20}H_{20}Cl_2$). Bei mehrtägigem Kochen von 5 Th. Amyl mit 30 Th. Phosphorsuperchlorid (im Aequivalentverhältnifs 1 zu 4), so dafs die weniger flüchtigen Dämpfe verdichtet wurden und zurückflossen, verschwand das letztere allmälig, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Phosphorchlorür; als sich die Flüssigkeit zu färben begann, wurde das Sieden unterbrochen, das Product mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destillirt; das über 270° Uebergehende bildete eine neutrale, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, von gröfserem spec. Gewicht als Wasser, und von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}Cl_4$ (gefunden 41,80 pC. C und 6,86 pC. H; berechnet 42,85 pC. C, 6,42 H und 50,73 pC. Cl). Bei dem Erhitzen der letzteren Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre bildet sich Chlorkalium, und nach Zusatz von Wasser schied sich eine ölartige Flüssigkeit aus, die gegen 220° überdestillirte, ohne indefs constanten Siedepunkt zu zeigen.

Aethyl-Butyl. — 40 Grm. Jodbutyl und 34 Grm. Jodäthyl wurden, wie bei dem Butyl (S. 365 f.) angegeben, mittelst 11 Grm. Natrium zersetzt; die Einwirkung trat freiwillig ein, mufste aber bald durch Erwärmen unterstützt werden. Nach dreitägigem Sieden war das Natrium zu einer weifsen Masse geworden, in welcher sich noch einige blaue Punkte unterscheiden liefsen. Bei der Destillation des Inhalts des Kolbens im Oelbad blieb das Thermometer zwischen 60 und 70° einige Zeit nahezu constant. Das unter 100° Uebergehende wurde besonders aufgefangen (zwischen 100 und 110° destillirte noch viel Butyl über), mit Natrium in eine Glasröhre einge-

schmolzen und erhitzt, und, als das geschmolzene Natrium metallglänzend blieb, nochmals destillirt. Jetzt blieb das Thermometer einige Zeit zwischen 60 und 65° annähernd constant, und durch nochmaliges Rectificiren des zwischen diesen Temperaturen Uebergegangenen wurde das Aethyl-Butyl rein erhalten. Dieses ist eine leichtbewegliche, bei 62° siedende Flüssigkeit von 0,7011 spec. Gewicht bei 0°, deren Dampfdichte = 3,053 gefunden wurde, während sie sich nach der Formel $\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix} = C_{12}H_{14}$ für eine Condensation auf 4 Volume zu 2,972 berechnet. Dieser Formel entsprach auch die gefundene Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	83,48	83,72
Wasserstoff	16,50	16,28
	99,98	100,00.

Aethyl-Amyl. — 70 Grm. Jodamyl und 60 Grm. Jodäthyl wurden mittelst 14 Grm. Natrium zersetzt; in einer anderen Operation wurden 34 Grm. Jodamyl und 27 Grm. Jodäthyl durch 8 Grm. Natrium zersetzt. Als die Einwirkung beinahe beendet war, wurden zu dem Product 50 Grm. Jodamyl, 40 Grm. Jodäthyl und 12 Grm. Natrium zugesetzt, und mit dem Erhitzen fortgefahren. Die Zersetzung der ganzen Mengen Jodamyl (154 Grm.) und Jodäthyl (127 Grm.) durch Natrium (34 Grm.) nicht auf einmal vorzunehmen, zog Wurtz defshalb vor, um eine allzuheftige Einwirkung zu vermeiden. Nach vollendeter Zersetzung wurde das Product im Oelbad der Destillation unterworfen, das unter 120° Uebergehende besonders aufgefangen, zur vollständigen Zersetzung etwa noch vorhandener organischer Jodverbindungen mit überschüssigem Natrium in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und auf 120° erhitzt, und dann abdestillirt; durch wiederholte fractionirte Destillation wurde eine zwischen 87,5 und 89°,5, gröfstentheils bei 88° übergehende Flüssigkeit,

das Aethyl-Amyl, erhalten. Dieses hat bei 0° das spec. Gewicht 0,7069; seine Dampfdichte wurde = 3,522 gefunden und berechnet sich nach der Formel $\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} = C_{14}H_{16}$ für eine Condensation auf 4 Volume zu 3,455. Dieser Formel entsprach auch die Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	84,01	84,04	84,00	84,00
Wasserstoff	16,18	15,83	16,41	16,00
	100,19	99,87	100,41	100,00.

Das Aethyl-Amyl dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, wie alle Amylverbindungen, mit Ausnahme des Amylalkohols, welcher sie nach links dreht. Es wird bei seinem Siedepunkt (88°) durch Phosphorsuperchlorid nur wenig angegriffen; erst beim Erhitzen der in eine Glasröhre eingeschmolzenen Substanzen über 100° tritt kräftigere Einwirkung ein, deren Producte nicht untersucht werden konnten, weil die Röhre explodirte.

Butyl-Amyl. — 160 Grm. einer Mischung von Jodbutyl und Jodamyl wurden durch 20 Grm. Natrium zersetzt; bei dem Abdestilliren des Products ging der gröfste Theil zwischen 130 und 140° über, und durch oft wiederholte fractionirte Destillation wurde das Butyl-Amyl als eine bei 132° siedende Flüssigkeit von 0,7247 spec. Gewicht bei 0° erhalten. Der Formel $\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} = C_{18}H_{20}$ entsprach die Dampfdichte (gefunden 4,465, berechnet 4,423) und die Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84,38	84,37
Wasserstoff	15,77	15,63
	100,15	100,00.

Butyl-Caproyl wurde erhalten durch die Electrolyse einer mit reinem kohlensaurem Kali neutralisirten Mischung von

100 Grm. Oenanthylsäure und 120 Grm. Valeriansäure. Die concentrirte Lösung wurde bei 0° durch den von 6 Bunsen'-schen Elementen gelieferten Strom zersetzt. Zweifach-kohlensaures Kali schied sich hierbei aus, und auf der alkalischen Flüssigkeit bildete sich eine Schichte einer durchdringend riechenden ölartigen Flüssigkeit, die nach dem Entwässern mittelst Chlorcalciums der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Wenig nur (wahrscheinlich Caproën) ging unter 100° über, ein anderer Theil (namentlich Butyl) zwischen 100 und 140°, das Meiste bei 140 bis 180°, und zuletzt noch etwas zwischen 180 und 220°. Aus dem zwischen 140 und 180° Uebergegangenen wurden durch wiederholte fractionirte Rectification zuletzt zwei Portionen, eine zwischen 150 und 155° und eine zwischen 155 und 160° übergehende, erhalten; die erstere ergab die Dampfdichte 4,866, die letztere 4,917. Nach der Formel $\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix} = C_{20}H_{22}$ berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume die Dampfdichte zu 4,907. Mit dieser Formel stimmten auch die Resultate der Analyse :

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	84,93	—	84,44	84,50
Wasserstoff	15,54	15,50	15,35	15,50
	100,47		99,79	100,00.

Das zwischen 180 und 220° Uebergegangene enthielt *Caproyl* $\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix} = C_{24}H_{26}$; nachdem es einige Zeit in Berührung mit Kalium im Sieden erhalten worden war, ergab es die Dampfdichte 5,983 (sie berechnet sich zu 5,874) und die Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	84,25	84,70
Wasserstoff	15,49	15,30
	99,94	100,00.

Methyl-Caproyl bildet sich bei der Electrolyse einer Mischung von essigsaurem und önanthylsaurem Kali nur in ge-

ringer Menge, wohl weil die Oenanthylsäure weit leichter durch den electrischen Strom zersetzt wird, als die Essigsäure. Aus der sich bildenden ölartigen Flüssigkeit wurde bei fractionirter Destillation der gegen 85° übergehende Theil für sich gesammelt; er ergab die Dampfdichte 3,426, während sie sich nach der Formel $\frac{C_2H_3}{C_{12}H_{13}} = C_{14}H_{16}$ zu 3,455 berechnet, und bei der Analyse die Zahlen :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	84,40	84,63	84,00
Wasserstoff	15,57	15,44	16,00
	99,97	100,07	100,00.

Die hier untersuchte Flüssigkeit war somit Methyl-Caproyl, doch nicht im ganz reinen Zustand.

Wurtz stellt die physikalischen Eigenschaften der s. g. einfachen und der s. g. gemischten Radicale zusammen, um zu zeigen, dafs dieselben Glieder regelmäfsiger Reihen sind, und dafs für die s. g. einfachen Radicale die verdoppelten Formeln anzunehmen sind, wenn der regelmäfsige Zusammenhang zwischen den Formeln und den Eigenschafen nicht unterbrochen werden soll. Diefs geht aus folgender Zusammensetzung hervor :

Radical	Formel	Spec. Gew. bei 0°	Dampfdichte		Siedep.
			beobachtet	berechnet	
Aethyl-Butyl	$C_{12}H_{14} = \frac{C_4H_5}{C_8H_9}$	0,7011	3,053	2,972	62°
Aethyl-Amyl	$C_{14}H_{16} = \frac{C_4H_5}{C_{10}H_{11}}$	0,7069	3,522	3,455	88
Methyl-Caproyl ?	$C_{14}H_{16} = \frac{C_2H_3}{C_{12}H_{13}}$	?	3,426	3,455	82 ?
Butyl . . .	$C_{16}H_{18} = \frac{C_8H_9}{C_8H_9}$	0,7057	4,070	3,939	106
Butyl-Amyl	$C_{18}H_{20} = \frac{C_8H_9}{C_{10}H_{11}}$	0,7247	4,465	4,423	132
Amyl . . .	$C_{20}H_{22} = \frac{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}}$	0,7413	4,956	4,907	158
Butyl-Caproyl	$C_{20}H_{22} = \frac{C_8H_9}{C_{12}H_{13}}$	?	4,917	4,907	155
Caproyl . .	$C_{24}H_{26} = \frac{C_{12}H_{13}}{C_{12}H_{13}}$	0,7574	5,983	5,874	202 ?

Ebenso führt die Betrachtung, wie die s. g. einfachen und wie die s. g. gemischten Radicale entstehen, nur dann zu ähnlichen Resultaten, wenn man für die ersteren die verdoppelten Formeln annimmt; z. B. für die Bildung des Aethyl-Butyls und des Butyls:

$$C_8H_9J + C_4H_5J + 2\,Na = 2\,NaJ + \left\{\begin{matrix}C_8H_9\\C_4H_5\end{matrix}\right.$$

$$C_8H_9J + C_8H_9J + 2\,Na = 2\,NaJ + \left\{\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right. .$$

Wurtz bespricht weiter, dafs die Annahme der verdoppelten Formeln für die im freien Zustand befindlichen Radicale zu der Folgerung führt, auch der Wasserstoff, welchen diese Radicale in Verbindungen vertreten können, sei im freien Zustand als H_2 zu betrachten; eine Ansicht, welche schon früher von andern Chemikern als wahrscheinlich betrachtet wurde. Er knüpft hieran weitere Betrachtungen über die Eintheilung der Verbindungen nach verschiedenen Typen. Er vergleicht Quantitäten der verschiedenen Substanzen, welche gleiche Volume (nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise 4 Volume) im gas- oder dampfförmigen Zustand erfüllen. O_4 erfüllt ein eben so grofses Volum als H_2 und als H_2O_2; er betrachtet den freien Sauerstoff als O_2O_2, und nimmt an, dafs bei der Bildung von Wasser der Wasserstoff auf die Hälfte des Volums, das ihm im freien Zustande zukommt, verdichtet wird und H_2 dann O_2 im Sauerstoff O_2O_2 ersetzt. Für das Ammoniak NH_3 nimmt er an, es stehe zum freien Stickstoff NN in der Beziehung, dafs in diesem N durch H_3 ersetzt sei und zwar H_3 hier denselben Raum wie N erfülle, d. h. auf $\frac{1}{3}$ der Raumerfüllung im freien Zustande condensirt sei; man kann sich auch vorstellen, in H_3H_3, welche auf $\frac{1}{3}$ der Raumerfüllung im freien Zustand (auf 4 Volume) condensirt sind, sei H_3 durch N ersetzt. Durch weiter fortgesetzte Betrachtungen, dafs dieselbe Substanz in verschie-

denen Condensationszuständen in Verbindungen enthalten sein könne und dafs mitunter Eine Atomgruppe mehrere andere vertreten könne, kommt Wurtz dahin, die Körper nach verschiedenen Typen zu ordnen, welche die Beziehungen derselben zu einander ausdrücken sollen. Als solche Gruppen von Verbindungen nimmt er z. B. an :

Typus MM	Typus M_2M_2	Typus 2 M_2M_2
HH Freier Wasserst.	O_2O_2 Freier Sauerst.	$\frac{C_4O_4}{H_2}O_4$ Oxalsäure
HCl Chlorwasserst.	H_2O_2 Wasser	$\frac{C_2O_2}{H_2}O_4$ Kohlens.
C_4H_5Cl Chloräthyl	$\frac{C_4H_5}{H}O_2$ Alkohol	
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Diese Classification, welche in vielen Punkten mit der von Gerhardt aufgestellten übereinstimmt, führt Wurtz in den Typen 3 M_2M_2, M_3M_3, 2 M_3M_3, 3 M_3M_3... weiter durch; er hebt hervor, wie nach ihr jede Verbindung wesentlich *binär* constituirt erscheint, und dafs der Gegensatz der Ansichten, ob alle Verbindungen aus dem dualistischen oder aus dem unitarischen Gesichtspunkt zu betrachten seien, sich eben so ausgleiche, wie die früher sich entgegenstehenden Ansichten der Radicaltheorie und der Substitutionstheorie.

Ueber das Populin;
nach *R. Piria* *).

Das von Braconnot 1830 in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* entdeckte Populin bildet, wenn es aus wässeriger oder weingeistiger Lösung krystallisirt ist,

*) Im Auszug aus Il nuovo Cimento I, 198. Eine kurze Mittheilung über die Resultate dieser Untersuchung gab Piria in diesen Annalen LXXXI, 245.

eine leichte weifse Masse, welche wie Stärkmehl oder Magnesia aussieht und aus äufserst feinen Krystallnadeln besteht. Es löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser (bei 9° braucht es das 1896fache Gewicht Wasser zur Lösung), reichlicher in heifsem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Allmälig erhitzt beginnt es bei 35 bis 40° Wasserdämpfe zu entwickeln, und schon unter 100° entweicht das Krystallwasser vollständig; das wasserfreie Populin verändert sich dann nicht weiter bis zu 180°, wo es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die bei dem Erkalten glasartig erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von stechendem Geruch, welche sich zu feinen Nadeln (wahrscheinlich von Benzoësäure) condensiren. Doch tritt erst bei etwa 220° Bräunung des geschmolzenen Populins ein; wenn die so weit erhitzt gewesene Substanz in einer siedenden Mischung von Alkohol und Wasser gelöst wird, so scheidet sich bei dem Abkühlen der Lösung das Populin unverändert wieder aus. Bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Populin unter Entwickelung aromatisch riechender, entzündlicher Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstands. Das krystallisirte Populin hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{26}O_{20}$:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	56,49	56,49	56,36	56,34
Wasserstoff	6,39	6,13	6,29	6,10
Sauerstoff	37,12	37,38	37,35	37,56
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ist zu betrachten als $C_{40}H_{22}O_{16} + 4\ HO$; beim Erhitzen auf 100° verlor es 8,43 pC. Wasser, während 4 Aequivalenten Wasser 8,45 pC. entsprechen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Populin amaranthroth. Schwache Salpetersäure wirkt auf dasselbe erst beim Sieden ein, bildet damit zuerst eine gelbe Lösung, und bei längerem Kochen entwickeln sich Dämpfe, welche nach

Salicylwasserstoff riechen. Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht verwandelt das Populin in das unten besprochene Benzohelicin. Bei dem Erwärmen von Populin mit gewöhnlicher Salpetersäure tritt lebhafte Einwirkung ein, und unter Entwickelung salpetriger Dämpfe bildet sich eine gelbe Lösung, welche nach angemessener Concentration gelbliche Krystalle, wahrscheinlich von Nitrobenzoësäure und von Pikrinsäure, giebt, während die Mutterlauge Oxalsäure enthält.

Erwärmt man das Populin mit einer Mischung von Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali, so entwickeln sich Dämpfe von Salicylwasserstoff. Verdünnte Salzsäure löst das Populin und zersetzt es bei dem Kochen; es bilden sich hierbei ein in siedendem Wasser schmelzbares Harz von allen Eigenschaften des Saliretins, Benzoësäure und Traubenzucker. Die Bildung von Salicylwasserstoff bei der Einwirkung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali auf das Populin widerspricht der Ansicht, das letztere sei eine gepaarte Verbindung von Saliretin, Traubenzucker und Benzoësäure; Piria betrachtet es vielmehr als eine solche Verbindung aus Saligenin, Traubenzucker und Benzoësäure, bei deren Zersetzung zunächst das Saligenin ausgeschieden werde, welches bei weiterer Einwirkung von Säure zu Saliretin werde.

$$\underset{\text{Populin}}{C_{40}H_{22}O_{16}} + 4\ HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Ist Populin mit Wasser, etwas faulendem Caseïn und kohlensaurem Kalk in der Wärme längere Zeit zusammen, so zersetzt es sich, und in dem Product finden sich Saligenin, milchsaurer und benzoësaurer Kalk.

Unter den drei in dem Populin anzunehmenden Bestandtheilen sind zwei, das Saligenin und der Traubenzucker, durch frühere Untersuchungen Piria's als Bestandtheile des Salicins erkannt worden; es liefs sich somit hoffen, dafs durch Ausscheidung der Benzoësäure aus dem Populin dasselbe zu

Salicin umgewandelt werden könne. Diese Umwandlung geht in der That bei Einwirkung von Aetzbaryt oder Kalk auf Populin vor sich. Bei dem Kochen des Populins mit Barytwasser oder Kalkmilch löst es sich auf und die Flüssigkeit enthält dann benzoësaures Salz. Um das Salicin aus dieser Flüssigkeit krystallisirt zu erhalten, fällt man die Benzoësäure mittelst Eisenchlorids, welches nicht freie Säure enthalten darf, scheidet aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Eisen mittelst Kalkmilch und den überschüssigen Kalk mittelst Kohlensäure ab; das hinlänglich concentrirte Filtrat giebt Krystalle von Salicin.

Piria fand die Menge der bei dieser Zersetzung des Populins sich bildenden Benzoësäure übereinstimmend mit derjenigen, welche die Theorie erfordert; 100 Theile krystallisirtes Populin gaben 28,90 Benzoësäure, während nach der Theorie 28,64 hätten erhalten werden sollen. — Das auf diese Art gebildete Salicin verhält sich ganz übereinstimmend mit dem natürlich vorkommenden. Es ergab dieselbe Zusammensetzung $C_{26}H_{18}O_{14}$:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	54,20	54,65	54,55
Wasserstoff	6,36	6,41	6,29
Sauerstoff	39,44	38,94	39,16
	100,00	100,00	100,00.

Es hat dasselbe specifische Gewicht wie das natürliche (Piria fand für das aus Populin künstlich dargestellte 1,4257, für das natürliche 1,4338 bei 26°) und dieselbe Löslichkeit (100 Wasser lösten bei 11°,5 3,299 künstliches und 3,376 natürliches Salicin); es dreht ebenso die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Selbst das Ammoniak kann die Umwandlung des Populins zu Salicin bewirken. Erhitzt man Populin mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak in einer zugeschmolzenen

Glasröhre im Wasserbad, so bilden sich Salicin, Benzoëäther und Benzamid. Ammoniakgas wirkt auf das Populin selbst bei 150° nicht ein.

Oben wurde bereits erwähnt, dafs Salpetersäure von einer gewissen Stärke das Populin zu einer neuen, als *Benzohelicin* bezeichneten Verbindung umwandelt. Um dieses darzustellen läfst man am Zweckmäfsigsten auf 1 Theil Populin 10 bis 12 Theile Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. einwirken. Nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Untersalpetersäure gelb und zugleich löst sich die ganze Menge des Populins auf; einige Minuten später beginnt das Benzohelicin zu krystallisiren. Aus der sauren Mutterlauge scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser eine neue Menge Benzohelicin ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Filtrirt man eine siedende Lösung von Benzohelicin, so krystallisiren die ersten Tropfen der Lösung bei dem Erkalten und die Krystallisation pflanzt sich dann von diesen Krystallen auf die zufliefsende Flüssigkeit fort. Erwärmt man dann von Neuem und bringt das Benzohelicin wieder in Lösung, so liefert die langsam und ruhig erkaltende Flüssigkeit keine Krystalle, sondern sie gesteht zu einer gallertartigen, dem Stärkmehlkleister ähnlichen Masse.

Das Benzohelicin hat viele Aehnlichkeit mit dem Helicin und krystallisirt wie dieses in Büscheln seideartiger Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es langsam unter gelber Färbung; die Lösung ist geruchlos, entwickelt aber bei dem Verdünnen mit Wasser einen starken Geruch nach Salicylwasserstoff und entfärbt sich dabei sogleich. Bei dem Kochen des Benzohelicins mit Salzsäure entwickeln sich gleichfalls Dämpfe von Salicylwasserstoff, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit bildet sich eine reichliche Krystallisation von Benzoësäure. In der Kälte wird das Benzohelicin durch die

ätzenden Alkalien nicht verändert, aber bei dem Kochen desselben mit Kalilösung färbt sich die Flüssigkeit intensiv goldgelb; nach dem Neutralisiren des Kalis mittelst einer Säure scheidet sich Salicylwasserstoff aus, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt Benzoësäure; in der Mutterlauge ist Traubenzucker enthalten. Durch Synaptase wird das Benzohelicin nicht zersetzt.

Nach der Spaltung, welche das Benzohelicin bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien erleidet, und der Natur der hierbei auftretenden Zersetzungsproducte mufs seine Constitution der des Populins analog sein. Seine Zusammensetzung, für welche die Formel $C_{40}H_{20}O_{16}$ gefunden wurde (bei dem Erwärmen verliert es kein Wasser):

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	61,76	61,84	61,86
Wasserstoff	5,17	5,29	5,15
Sauerstoff	33,07	32,87	32,99
	100,00	100,00	100,00,

erklärt die eben angegebene Spaltung:

$$\underset{\text{Benzohelicin}}{C_{40}H_{20}O_{16}} + 4\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Salicylwasserstoff}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Das Benzohelicin enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als das Populin; man kann seine Bildung aus diesem so betrachten, dafs die Salpetersäure dem im Populin enthaltenen Saligenin 2 Atome Wasserstoff entzieht und es zu Salicylwasserstoff umwandelt, welcher mit der Benzoësäure und dem Traubenzucker das Benzohelicin bildet.

Wie das Populin zu Salicin, so läfst sich das Benzohelicin zu Helicin umwandeln. Kocht man das Benzohelicin mit Wasser und einer Basis, welche auf das entstehende Helicin nicht einwirkt, z. B. mit ätzender Magnesia, so entsteht eine Flüssigkeit, welche benzoësaure Magnesia und Helicin

erhält. Letzteres krystallisirt beim Abdampfen der Flüssigkeit; es spaltet sich, wie es Piria früher für das Helicin fand, bei Einwirkung von Säuren, von Alkalien oder von Synaptase zu Salicylwasserstoff und Traubenzucker, und stimmt überhaupt in allen Eigenschaften mit dem durch die Einwirkung schwacher Salpetersäure auf Salicin dargestellten Helicin überein.

Die in dem Vorstehenden dargelegten Thatsachen beziehen sich auf Spaltungen von Glucosiden oder von gepaarten Verbindungen im Allgemeinen. Diese Spaltungen sind stets verbunden mit der Aufnahme einer gewissen Menge Wasser, und bei der Bildung einer gepaarten Verbindung wird umgekehrt eine gewisse Menge Wasser ausgeschieden. Gerhardt hatte ausgesprochen, dafs bei der Paarung zweier Körper 2 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff zu Wasser verbunden austreten. Piria — welcher die Bildung und Zersetzung der gepaarten Verbindungen, die sich aus mehr als zwei Bestandtheilen zusammensetzen, überhaupt ausführlicher betrachtet — stellt folgenden Satz auf : Vereinigen sich n Bestandtheile zu einer gepaarten Verbindung, so ist die Zahl der sich ausscheidenden Aequivalente Wasser $= 2 (n-1)$; also bei der Paarung von 2 Körpern $= 2$, von 3 Körpern $= 4$, von 4 Körpern $= 6$, von 5 Körpern $= 8$ u. s. f. Beispiele, wo bei der Paarung von 3 Körpern 4 Aequivalente Wasser ausgeschieden, und umgekehrt bei der Spaltung der gepaarten Verbindung in die 3 Körper 4 Aequivalente Wasser aufgenommen werden, sind in dem Vorhergehenden gegeben. Piria zählt noch einige Beispiele für complicirtere gepaarte Verbindungen auf; das Amygdalin kann z. B. als aus der Vereinigung von 5 Atomgruppen hervorgegangen betrachtet werden, bei deren Paarung sich 8 Aequivalente Wasser ausscheiden :

$C_{14}H_6O_2$ Benzoylwasserstoff
$C_{12}H_{12}O_{12}$ Traubenzucker
$C_{12}H_{12}O_{12}$ Traubenzucker
$C_2H_2O_4$ Ameisensäure
H_3N Ammoniak

$C_{40}H_{35}NO_{30} - 8\ HO = C_{40}H_{27}NO_{22}$ Amygdalin.

Ueber die Bereitung des Bleisuperoxyds durch Chlor;

von Dr. *A. Geuther*.

Herr Muck hat die Entdeckung gemacht*), dafs das Bleisuperoxyd nach der so gut ausgedachten Bereitungsmethode**) von Wöhler nicht rein erhalten werden kann, sondern dafs das so dargestellte Präparat 1,54 pC. Chlor, d. h. 6,03 pC. Chlorblei enthält. Um die Angabe zu berichtigen giebt er sich die Mühe, von dem von ihm bereiteten Oxyd verschiedene genaue Analysen zu machen und umständlich zu beschreiben, vergifst aber dabei naiverweise, dafs er hierzu stets das Superoxyd von einer und derselben Bereitung angewendet hat. Dafs dieses aber schlecht bereitet sein könne, das fällt ihm nicht ein. Ich habe mir die voraussichtlich überflüssige Mühe gegeben diese naheliegende Vermuthung factisch zu bestätigen. In der That ist nichts leichter, als nach dieser Methode ein vollkommen reines Superoxyd zu erhalten. Ich habe den Versuch sowohl mit Anwendung von reinem, als auch mit Anwendung von kochsalzhaltigem kohlensaurem Natron gemacht; im letzteren Falle nur mit der Vorsicht, dafs ich die Lösung des essigsauren Bleioxyds

*) Wittstein's Vierteljahrsschrift IV. Bd., S. 546.

**) Diese Annalen XC, 383.

allmälig und unter starkem Umschütteln in die des kohlensauren Natrons gofs, und nicht umgekehrt. In beiden Fällen erhielt ich ein Superoxyd, welches unter Zusatz einiger Tropfen Alkohols in Salpetersäure gelöst mit Silberlösung keine Spur einer Reaction auf Chlor gab. Ebenso gaben beide Oxydproben mit grofser Intensität der Farbe die von Herrn Muck vergeblich mit seinem Superoxyd versuchte Crum'sche Manganreaction, wenn eine kleine Menge davon mit Salpetersäure erhitzt und einige Tropfen einer so verdünnten Manganoxydullösung hinzugegeben wurden, dafs Schwefelammonium keine Trübung mehr darin hervorbrachte. Für Herrn Muck will ich bemerken, dafs ich das Superoxyd ausgewaschen hatte.

Notiz über das Vorkommen von Kupfervitriol auf Stypticit aus Chile;

von *Ed. Tobler*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Carlsruhe.

Herr Postofficial Gockel in Carlsruhe, hatte die Gefälligkeit, dem Hrn. Prof. Dr. Weltzien ein Mineral zur Untersuchung zu überlassen, welches demselben unter der Bezeichnung eines Copiapits aus Copiapa in Chile zugekommen war. Dasselbe stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit der mineralogischen Characteristik überein, welche Hausmann in seinem Handbuch der Mineralogie, zweite Auflage, Bd. II, S. 1202 unter den Vitriolen Chile's dem Stypticit zuschreibt; defsgleichen stimmt die Analyse, welche mir übertragen wurde, sehr gut mit den Angaben überein, welche H. Rose

für die strahlige Varietät der Copiapite machte $(2\,\overline{\overline{Fe}}, \overline{S}^2 + 21\,\dot{H})$ und welche Hausmann an besagter Stelle aufgenommen hat.

Meine Analyse, nach Abzug von 1,3 pC. unlöslicher Beimengungen, auf 100 Theile berechnet und den Wassergehalt aus dem Verlust gefolgert, gab :

Fe^2O^3	31,69	pC.
SO^3	31,49	„
HO	36,82	„
	100,00	„

Interessant und in den mir zugänglichen Handbüchern der Mineralogie unangeführt ist das gleichzeitige Vorkommen eines Kupfervitriols, welcher diesem Stypticit in kleinen, meist undeutlichen Krystallen aufsitzt.

Es unterscheiden sich diese Krystalle von dem gewöhnlichen Kupfervitriol höchstens durch etwas grünlicheres Blau ihrer Farbe.

Die Analyse ergab nach Abzug von 1,0 pC. beigemengten, in Wasser unlöslichen Substanzen auf 100 Theile berechnet :

CuO	30,77	pC.	
SO^3	32,41	„	
HO	36,82	„	als Verlust
	100,00	„	

und entspricht somit der Zusammensetzung des Kupfervitriols :

$$CuO, SO^3 + 5\,HO,$$

welche verlangt :

CuO	31,8	pC.
SO^3	32,1	„
HO	36,1	„
	100,0	„

Diese beiden Vitriole sind somit Zersetzungsproducte des Kupferkieses und zeigen bei ihrem gemeinsamen Vorkommen ein schönes Beispiel derartiger Neubildungen.

Register

über

Band XCIII, XCIV, XCV und XCVI (der neuen Reihe Band XVII, XVIII, XIX und XX)

oder

Jahrgang 1855 der Annalen.

Sachregister.

A.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

Q.

R.

S.

T.

Autorenregister.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

Berichtigung.

Bd. XCVI, Seite 252, Zeile 4 von unten lies »die weifslichen Mineralien« statt »die meisten Mineralien«.

Ausgegeben den 12. December 1855.